



INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES
Y AGROBIOLOGÍA DE SEVILLA



E.U. INGENIERÍA TÉCNICA AGRÍCOLA
"CORTIJO DE CUARTO"
DIPUTACIÓN DE SEVILLA

ESCUELA UNIVERSITARIA DE INGENIERÍA TÉCNICA AGRÍCOLA
CORTIJO DE CUARTO

INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE ENMIENDAS
Y RESIDUOS ORGÁNICOS EN EL COMPORTAMIENTO
DE LOS HERBICIDAS DICAMBA Y 2,4-D EN SUELOS.

Trabajo realizado en el
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla
CSIC

VELARD-

M /CI-38

2001

PILAR VELARDE MUÑOZ

Junio, 2001



INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES
Y AGROBIOLOGÍA DE SEVILLA



E.U. INGENIERÍA TÉCNICA AGRÍCOLA
"CORTIJO DE CUARTO"
DIPUTACIÓN DE SEVILLA



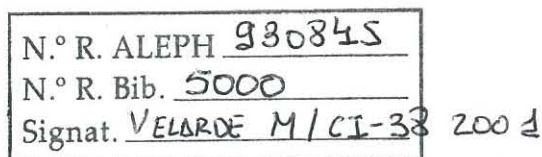
ESCUELA UNIVERSITARIA DE INGENIERÍA TÉCNICA AGRÍCOLA
CORTIJO DE CUARTO

INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE ENMIENDAS
Y RESIDUOS ORGÁNICOS EN EL COMPORTAMIENTO
DE LOS HERBICIDAS DICAMBA Y 2,4-D EN SUELOS.

Trabajo realizado en el
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla
CSIC

PILAR VELARDE MUÑOZ

Junio, 2001



DIPUTACION
DE
SEVILLA

E. U. INGENIERIA TECNICA AGRICOLA	
"COPTIVO DE CUARTO"	
RESUMEN DE LA TERCERA PRUEBA	
CALIFICACION: _____	NOTA: 1676
FECHA: _____	FECHA: 7-6-01

PROPUESTA DE TRABAJO FIN DE CARRERA

ALUMNO: PILAR VELARDE MUÑOZ

DIRECCION Y TELEFONO: c/León XIII, nº 19, 2º-D 41009 Sevilla

tlf: 954 37 06 89

TITULO DEL TRABAJO:

Influencia de la adición de enmiendas y residuos orgánicos en el comportamiento de los herbicidas dicamba y 2,4-D en suelos

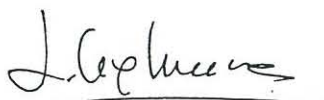

El Profesor

METODOLOGIA PREVISTA: _____

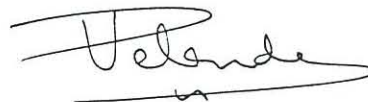
La adición de enmiendas y residuos orgánicos al suelo es una práctica habitual que tiene como objetivo mejorar las propiedades físicas y químicas de los suelos así como, en el caso de los residuos, una vía alternativa de eliminación de los mismos. El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia que tiene esta práctica en la adsorción, degradación y movilidad de herbicidas, así como en las propiedades físicas (en particular la porosidad) del suelo. Para ello se seleccionarán dos herbicidas, dicamba y 2,4-D, y un suelo de vega, al cual se le añadirán cuatro enmiendas orgánicas diferentes: dos enmiendas húmicas comerciales y dos residuos (un lodo de depuradora y un residuo sólido urbano).

Sevilla, de de

El Alumno



El Tutor (en su caso)



OBSERVACIONES: _____

EL PROFESOR DE TFC, ACEPTADA PROPUESTA

03-11-01
REGISTRO DE SECRETARIA

232



D. JUAN CORNEJO SUERO, Director del IRNAS y jefe del Grupo de Química Ambiental del mismo,

INFORMA:

Que Dña. Pilar Velarde Muñoz, estudiante de I.T.A. en EUITA del Cortijo de Cuarto, adscrita a la Universidad de Sevilla, va a realizar en nuestros laboratorios de Química Ambiental su proyecto Fin de Carrera *Influencia de la adición de enmiendas y residuos orgánicos en el comportamiento de los herbicidas dicamba y 2,4-D en suelos*, bajo la supervisión y tutoría de la Dra. Lucía Cox Meana y de mi mismo, para lo que cuenta con el correspondiente permiso de los Servicios Centrales del CSIC. La duración aproximada del trabajo experimental será de 10 meses.

Para que conste a los efectos oportunos firmo la presente en Sevilla a 22 de Septiembre de 2000.



TITULO.

INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE ENMIENDAS Y RESUDIOS ORGÁNICOS EN EL COMPORTAMIENTO DE LOS HERBICIDAS DICAMBA Y 2,4-D EN SUELOS.

RESUMEN.

La adición de enmiendas y residuos orgánicos al suelo es una práctica habitual que tiene como objetivo mejorar las propiedades físicas y químicas de los medios así como, en el caso de los residuos, una vía alternativa de eliminación de los mismos.

El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia que tiene esta práctica en la adsorción, degradación y movilidad de herbicidas, así como en las propiedades físicas (en particual la porosidad) del suelo.

Se seleccionarán dos herbicidas, dicamba y 2,4-D y un suelo vega, al cual se le añadirán cuatro enmiendas orgánicas diferentes: dos enmiendas húmicas comerciales y dos residuos (un lodo de depuradora y un residuo sólido urbano). Despues de mezclar el suelo, secarlo y tamizarlo, se realizarán experiencias de adsorción-desorción mediante la realización de isothermas de adsorción-desorción. La movilidad de dicamba y 2,4-D en los suelos enmendados y en el suelo sin enmendar se estudiará mediante columnas de suelo empaquetadas manualmente. La degradación de dicamba y 2,4-D se estudiará mediante incubaciones del suelo a un contenido de humedad de -0.33 bar y 22 °C. Estudiaremos la influencia de las diferentes enmiendas orgánicas en la porosidad del suelo mediante la técnica de porosimetría de mercurio y realizaremos un bioensayo para ver la bioefectividad del herbicida especialmente en el caso de los suelos enmendados.

Este trabajo será llevado a cabo en los laboratorios del equipo de Química Ambiental del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, con el correspondiente permiso del CSIC y bajo la dirección de la Dra. Lucía Cox Meana y el Prof. D. Juan Cornejo.

AGRADECIMIENTOS

Quiero mostrar mi agradecimiento a todas las personas que han hecho posible la realización de este Proyecto Fin de Carrera:

A la dirección del instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por las facilidades prestadas para la realización de este proyecto.

A la Dra. D^a. María del Carmen Hermosín Gaviño y al Prof. D. Juan Cornejo por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo y por la dedicación otorgada.

A la Dra. D^a. Lucía Cox Meana por la dirección y orientación, así como por su paciencia y apoyo, y por todos los conocimientos que me ha enseñado.

A la Dra. D^a. Carmen Ortega, profesora de la E.U.I.T.A. "Cortijo de Cuarto", pues gracias a ella he tenido la oportunidad de realizar este proyecto.

Al Dr. D. Rafael Celis, a la Lda. en Química María Fernandes, a la ITA D^a María Jesús Calderón, a la Dra. D^a. María José Carrizosa y al ITA D. Javier Belderráin por su colaboración en la realización de este trabajo y por el ánimo que me han dado.

Al I.T.A. D Manuel Fernández Ruiz, encargado de la finca experimental "La Hampa", por el suministro de las muestras de suelo para la realización de este trabajo.

A mis compañeros Gracia, Marta, Angel, Carmen y Jose Luis por su desinteresada ayuda y por su compañía.

Asimismo quiero expresar mi agradecimiento a mis padres, hermanas y a Jesús, por el apoyo que me han dado durante todo este tiempo, y a mis tías a quienes se lo dedico.

ÍNDICE

I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	1
I.1. Uso de los plaguicidas en la actualidad.....	2
I.2. Presencia de los plaguicidas en el suelo.....	3
I.3. Procesos que influyen en el comportamiento de plaguicidas en el suelo.....	4
I.3.1. Procesos de transferencia o transporte.....	5
I.3.1.1. Volatilización.....	5
I.3.1.2. Adsorción y desorción.....	6
I.3.1.2.1. Medida de la adsorción –desorción.....	7
I.3.1.2.2. Factores que influyen en la adsorción-desorción.....	10
<i>I.3.1.2.2.1. Fracción coloidal del suelo.....</i>	<i>10</i>
<i>I.3.1.2.2.2. Naturaleza de los plaguicidas.....</i>	<i>13</i>
<i>I.3.1.2.2.3. Reacción del suelo.....</i>	<i>14</i>
<i>I.3.1.2.2.4. Humedad y temperatura del suelo.....</i>	<i>15</i>
I.3.1.3. Difusión y arrastre.....	16
I.3.1.4. Absorción por plantas y organismos.....	16
I.3.1.5. Escorrentía.....	17
I.3.1.6. Lixiviación.....	17
I.3.1.6.1. Factores que influyen en la lixiviación de plaguicidas en el suelo.....	17

I.3.1.6.1.1. Adsorción por los coloides del suelo.....	18
I.3.1.6.1.2. Estructura del suelo.....	18
I.3.1.6.1.3. Intensidad y frecuencia del agua de lluvia y riego.....	19
I.3.1.6.2. Estudio de la lixiviación.....	19
I.3.1.6.2.1. Lisímetros.....	20
I.3.1.6.2.2. Cromatografía en capa gruesa de suelo.....	21
I.3.1.6.2.3. Cromatografía en capa fina de suelo.....	22
I.3.1.6.2.4. Columnas de suelo.....	22
I.3.2. Procesos de transformación o degradación.....	23
I.3.2.1. Fotodegradación.....	24
I.3.2.2. Degradación bioquímica.....	24
I.4. Influencia de prácticas culturales en el comportamiento de plaguicidas en el suelo.....	25
I.4.1. Tipos de laboreo.....	25
I.4.2. Adición de enmiendas orgánicas.....	26
II. OBJETIVOS.....	28
III. MATERIALES Y MÉTODOS.....	31
III.1. Plaguicidas.....	32
III.2. Suelo.....	34
III.3. Enmiendas.....	34
III.4. Estudios de adsorción–desorción.....	38
III.5. Estudios de disipación.....	39

III.6. Estudios de lixiviación.....	41
III.6.1. Preparación de las columnas de lixiviación de plaguicidas.....	42
III.6.2. Aplicación de los plaguicidas y lavado de las columnas....	44
III.7. Estudio de la porosidad del suelo.....	45
III.8. Bioensayos.....	46
III.9. Método de análisis de los plaguicidas.....	47
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
IV.1. Isotermas de adsorción-desorción.....	50
IV.2. Estudios de disipación.....	55
IV.3. Estudios de porosidad.....	59
IV.4. Estudios de lixiviación.....	62
IV.4.1. Curvas de elución de 2,4-D.....	62
IV.4.2. Curvas de elución de dicamba.....	64
IV.5. Bioensayo.....	66
V. CONCLUSIONES.....	67
V.I. BIBLIOGRAFÍA.....	69

I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

I.1. Uso de los plaguicidas en la actualidad.

El gran desarrollo producido en la agricultura en los últimos años, ha favorecido la mejora tanto en las prácticas agronómicas como en el perfeccionamiento de las formulaciones de plaguicidas, contribuyendo de esta manera al aumento de la producción agrícola. Si bien hasta la segunda guerra mundial la lista de plaguicidas de uso agrícola se limitaba a algunos productos químicos, minerales u orgánicos (sales de cobre o de arsénico, ácido sulfúrico, etc.), en la actualidad esta lista es muy numerosa y la naturaleza química de los plaguicidas muy variable.

Los plaguicidas tienen un papel fundamental, pues su fin es eliminar la acción de patógenos y parásitos que causan gran número de enfermedades a los cultivos reduciendo la producción agrícola. La prohibición del uso de plaguicidas provocaría un gran descenso de los rendimientos agrícolas, y acarrearía la reaparición de las amenazas de escasez de alimentos, tan conocidas en siglos pasados. Un dato significativo en el uso de plaguicidas es el incremento del volumen de ventas entre 1945 y 1975, periodo de tiempo en el que pasó de las 100.000 Tm a 1.800.000 Tm (NAVARRO y col., 1992). Hoy en día se supera ampliamente los 2.000.000 Tm. La FAO ha calculado que el cese del empleo de los plaguicidas en los EE.UU. reduciría el rendimiento de las cosechas y del ganado en un 30-40 % y aumentaría el precio de los productos agrícolas en un 50-70 % (GREEN, 1984).

Sin embargo, el uso a veces indiscriminado de estos productos puede suponer un riesgo para el medio ambiente, ya que pueden contaminar el aire, suelo, agua y alimentos. Para minimizar los efectos negativos de los plaguicidas, se deben tomar las debidas precauciones y regular su uso mediante normativas que deben ser conocidas por sus usuarios (FAO, 1985; EDEHMAN, 1991).

Los principales objetivos de la lucha química son elegir el plaguicida adecuado y en la concentración adecuada. Esta selección debe hacerse no sólo por su selectividad frente al organismo que queramos combatir sino también por su persistencia en el ecosistema. El plaguicida debe persistir el tiempo suficiente para alcanzar su objetivo, degradándose luego en compuestos que no sean tóxicos para el medio ambiente. Un conocimiento global y simultáneo de todos los procesos que afectan a los plaguicidas es fundamental a la hora de predecir su comportamiento en el medio ambiente.

I.2. Presencia de los plaguicidas en el suelo.

Dependiendo del método de aplicación, se estima que entre un 30% y un 100% del plaguicida alcanza directamente al suelo (Figura I.1.). Las vías por las cuales se produce la presencia de plaguicidas en los suelos son principalmente tres:

- Tratamientos que se realizan directamente en las partes aéreas de las plantas, donde parte del producto aplicado cae al suelo directamente, o bien, son arrastrados desde la planta al suelo por medio de la lluvia, viento, etc.
- Tratamientos que se realizan directamente sobre el suelo
- Restos vegetales que quedan en el suelo una vez recogida la cosecha o que se desprenden durante el tratamiento.

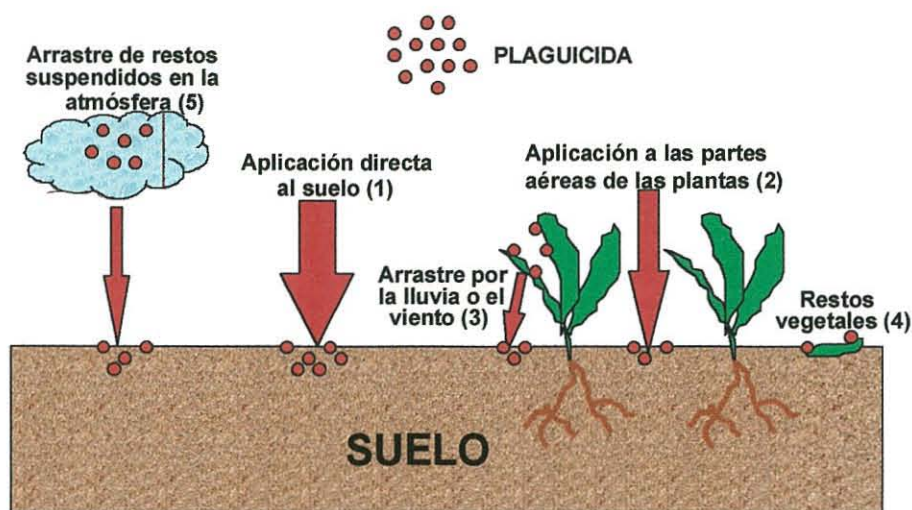


Figura I.1 Origen de los plaguicidas en el suelo

Una vez en el suelo tienen lugar una serie de procesos físicos, químicos y biológicos que actúan simultáneamente y que se describen a continuación.

I.3. Procesos que influyen en el comportamiento de plaguicidas en el suelo.

El plaguicida una vez en el suelo, entra en un ecosistema dinámico, puede degradarse o permanecer en el sistema con su estructura original, más o menos transformada, durante un periodo de tiempo variable o, trasladarse a otros sistemas como el aire o las aguas subterráneas, con el consiguiente peligro de acumulación y de contaminación, introduciéndose así en la cadena alimenticia.

La dinámica de los plaguicidas en el suelo (Figura I.2.) está controlada por una serie de procesos físicos, químicos y microbiológicos, los cuales se pueden

agrupar en procesos de transporte o transferencia (volatilización, adsorción y desorción, difusión y arrastre, absorción por plantas y microorganismos, escorrentía, lixiviación) y procesos de degradación (química, biológica y fotoquímica). De estos procesos, es el de adsorción el que condiciona, en gran parte, la magnitud de todos los demás (WEED y WEBER, 1974).

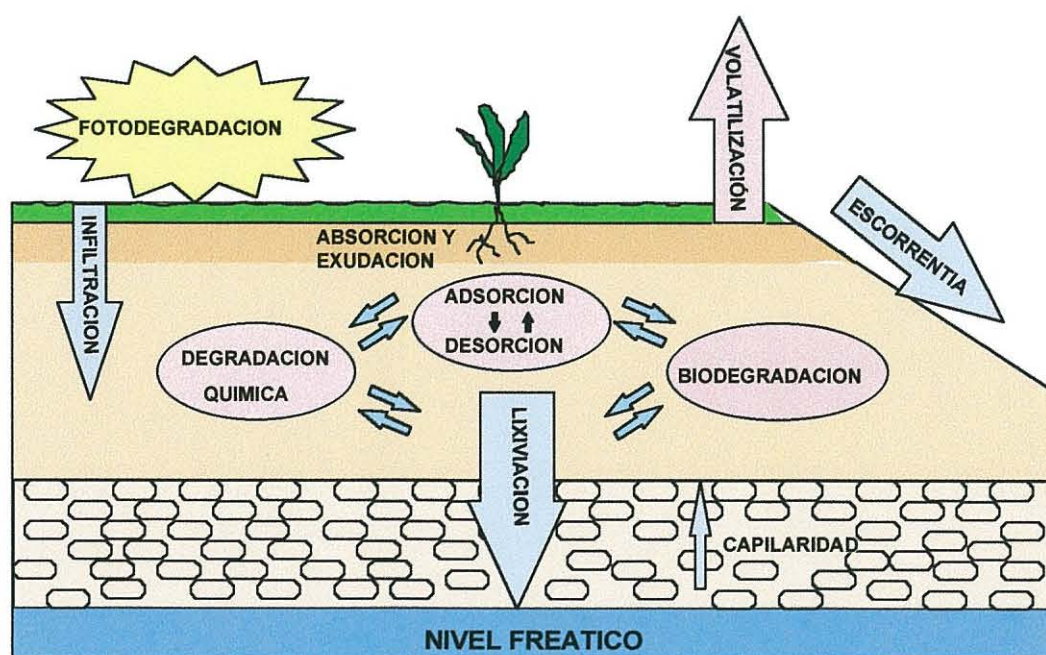


Figura I.2. Dinámica de los plaguicidas en el suelo

I.3.1. Procesos de transferencia o transporte.

I.3.1.1. Volatilización.

Este proceso tiene lugar fundamentalmente durante la aplicación y posteriormente afecta al plaguicida que permanece en la superficie del suelo o de las plantas (THOMAS, 1982).

Los factores que influyen en este proceso son la presión de vapor del plaguicida, la humedad del suelo, la temperatura, la velocidad del viento, así como la solubilidad y el grado de adsorción del plaguicida, el sistema de riego y las prácticas culturales (TAYLOR y SPENCER, 1990). Los procesos que limitan la difusión de vapor, como por ejemplo los procesos de adsorción, disminuyen la volatilización (CHESTER et al, 1989).

I.3.1.2. Adsorción y desorción.

El proceso de adsorción es el paso de un soluto desde una fase líquida o gaseosa a la superficie de una fase sólida sin producir cambios en la composición de ésta última (OSGERBY, 1970). El material adsorbido a la fase sólida se denomina adsorbato, y puede ser tanto una especie iónica como una molécula neutra, mientras que la fase sólida se conoce como adsorbente. Este proceso puede llevarse a cabo tanto en los macroporos como en los microporos del suelo (CALVET, 1989). Los procesos de adsorción más frecuentes ocurren entre la fase sólida y la solución del suelo, esto es debido a que los coloides del suelo están rodeados de una fina película de agua, y sólo en condiciones extremas de aridez, se produciría la adsorción sólido-gas (PIGNATELLO, 1989). El fenómeno de adsorción de plaguicidas en el suelo viene dado por la atracción molecular entre los plaguicidas y los componentes minerales y orgánicos del suelo (CALVET, 1989), de este modo, el concepto adsorbente- adsorbato puede ser aplicado a los plaguicidas, que actuarán como adsorbatos, y los componentes del suelo como adsorbentes.

El proceso por el cual las moléculas adsorbidas vuelven a la solución de suelo o a su fase gaseosa se denomina desorción, que puede ser total, hablando así de adsorción reversible (WAUCHOPE Y MYERS, 1985), o puede no serlo en

gran medida (KOSKINEN Y CHENG, 1983 ; COX y col., 1994), y en este caso hablamos de adsorción irreversible.

Los procesos de adsorción-desorción son de gran importancia desde el punto de vista del destino final de los plaguicidas en el medio ambiente, de la efectividad biológica y de la persistencia del suelo, ya que determinan en gran medida la cantidad de plaguicida disponible para procesos de transporte (lixiviación, escorrentía, volatilización...) y la degradación (OSGERBY, 1970; BAILEY Y WHITE, 1970; CALVET, 1989).

I.3.1.2.1. Medida de la adsorción/desorción.

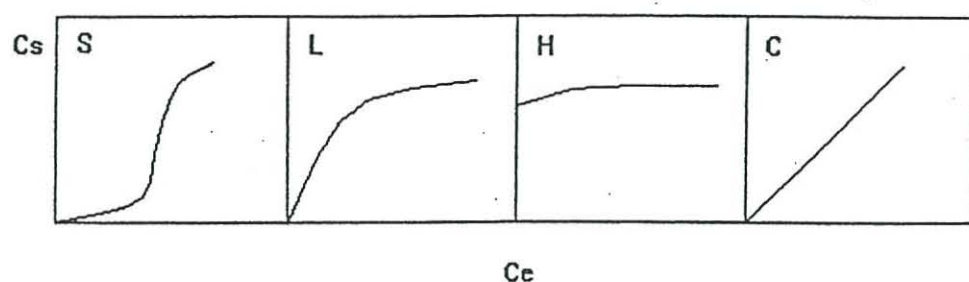
La medida y caracterización de la adsorción permite investigar los mecanismos de adsorción y obtener resultados comparativos, tanto entre plaguicidas como entre suelos diferentes y en diversas condiciones (BECK y col., 1993). El estudio de la adsorción se realiza mediante isothermas de adsorción, que se construyen representando la cantidad adsorbida (C_s) por el suelo frente a la concentración de plaguicida en la solución de equilibrio (C_e), para lo que debemos hacer interaccionar una determinada cantidad de suelo con un volumen determinado de disolución de una plaguicida a distintas concentraciones, hasta que la concentración de la fase líquida se mantenga constante (equilibrio). La forma de la isoterma es una característica importante ya que proporciona información acerca de los mecanismos de adsorción (CALVET, 1989). Según GILES y col. (1960) existen 4 curvas características que se muestran en la Figura I.3. :

- Isothermas tipo S : Indican una interacción específica entre soluto y adsorbente. La adsorción aumenta inicialmente a medida que aumenta la concentración de soluto, lo que sugiere que las moléculas adsorbidas favorecen la adsorción del resto de moléculas de soluto.

-Isotermas tipo L: Indican múltiples interacciones entre el soluto y el adsorbente, fuerte atracción entre las moléculas de soluto y poca competencia entre el soluto y el solvente por los sitios de adsorción. A medida que aumenta la adsorción la disponibilidad de sitios de adsorción disminuye.

-Isotermas tipo C: Representan una constante partición del soluto entre la solución y el adsorbente. La adsorción es siempre proporcional a la concentración de la solución, lo que indica que a medida que el soluto se adsorbe van apareciendo menos sitios de adsorción.

-Isotermas tipo H: Es una caso especial de las isotermas tipo L y se observan cuando existe una alta afinidad entre la superficie adsorbente y el soluto.



**Figura 1.3. Tipos de isotermas de adsorción
según GILES y col. (1960)**

Las isotermas de adsorción se suelen ajustar a la ecuación de Freundlich, ecuación de tipo logarítmico que relaciona la cantidad de plaguicida adsorbido con la cantidad en solución en condiciones de equilibrio:

$$C_s = K_f \times C_e^{n_f}$$

$$\log C_s = \log K_f + n_f \times \log C_e$$

Donde C_s ($\mu\text{mol/g}$) es la cantidad de plaguicida adsorbido por el suelo; C_e ($\mu\text{mol/L}$) la concentración de equilibrio del plaguicida en la solución; K_f sería la cantidad de plaguicida adsorbido cuando la concentración del plaguicida en el equilibrio es la unidad, y es una medida de la capacidad de adsorción; n_f expresa el grado de linealidad de la adsorción con la concentración, siendo una medida de la intensidad de la adsorción.

Para comparar la capacidad de adsorción de un mismo plaguicida por distintos suelos o la capacidad de un mismo suelo para adsorber distintos plaguicidas se puede usar el coeficiente de distribución (K_d) que se define como el cociente entre la cantidad de plaguicida adsorbido por unidad de peso de suelo y la concentración del plaguicida en la solución de equilibrio ($K_d = C_s/C_e$).

La desorción se mide después de la adsorción por medio de lavados sucesivos del suelo con las moléculas de plaguicida adsorbidas. Las isothermas de desorción representan la cantidad que permanece adsorbida por el suelo en las distintas desorciones sucesivas frente a la concentración de plaguicida en la solución de equilibrio, y se pueden ajustar a las mismas ecuaciones que las isothermas de adsorción. La diferencia entre las cantidades de plaguicidas adsorbidas en la desorción y en la adsorción indican el grado de histéresis, fenómeno que aparece cuando el proceso de adsorción no es reversible. El coeficiente de histéresis se puede calcular como:

$$\%H = (K_{f_{des}} - K_{f_{ads}}) / K_{f_{ads}} \times 100$$

siendo $K_{f_{ads}}$ y $K_{f_{des}}$ los coeficientes de adsorción/desorción obtenidos tras ajustar las isothermas de adsorción y desorción, respectivamente, a la ecuación de Freundlich (HERMOSIN y col., 1991). También se calcula como:

$$\%H = n_{f_{des}} / n_{f_{ads}} \times 100$$

siendo nf_{ads} y nf_{des} los coeficientes obtenidos tras ajustar las isothermas de adsorción y desorción, repectivamente, a la ecuación de Freundlich (JAMET, 1993).

I.3.1.2.2. Factores que influyen en la adsorción-desorción

Los procesos de adsorción-desorción se ven afectados por una serie de factores:

- La composición coloidal del suelo
- La reacción, temperatura y humedad del suelo
- Las características fisico-químicas del plaguicida

I.3.1.2.2.1. Fracción coloidal del suelo

La fracción coloidal del suelo la constituyen aquellas partículas cuyo diámetro es inferior a $2\mu m$, que por su elevada superficie específica y reactividad superficial son las principales responsables de las interacciones que tienen lugar entre la fase sólida del suelo y solutos como los plaguicidas. A esta fracción coloidal también se la denomina fracción activa del suelo, y está formada por dos tipos de componentes:

- Componentes inorgánicos
- Componentes orgánicos

Coloides inorgánicos.

Los componentes inorgánicos de la fracción coloidal del suelo, o arcillas, son minerales secundarios que aparecen en un proceso de transformación a partir

de minerales primarios. Se caracterizan por su alta superficie y carga eléctrica característica (GREEN, 1974).

Los coloides minerales más importantes desde el punto de vista de la adsorción son los óxidos e hidróxidos cristalinos y amorfos y los minerales de la arcilla. Dentro de los minerales de arcilla, los silicatos laminares, como son la caolinita, la illita, la montmorillonita y la vermiculita, abundan en la mayoría de los suelos agrícolas y se caracterizan por una estructura laminada, formada a su vez por capas de tetraedros de silicio u octaedros de aluminio o magnesio, siendo la repetición de las láminas la que define al mineral. En estas láminas existe carga negativa originada por sustituciones isomórficas de iones de mayor carga positiva por iones de menor carga positiva, generalmente aluminio por silicio y magnesio por aluminio. Debido a esto, las superficies de los minerales de arcilla tienden a tener una carga negativa permanente. Esta carga superficial está compensada por cationes intercambiables en la solución del suelo próximos a la superficie de las arcillas.

Los minerales de arcilla pueden sufrir expansión al hidratarse, apareciendo a veces una superficie interna entre las láminas expansionadas, que puede ser accesible a las moléculas de plaguicida (HERMOSIN y col.,1992; COX y col., 1994; CELIS y col., 1997) pudiendo adsorberse más o menos reversiblemente dependiendo de su naturaleza. Los minerales de arcilla más importantes en los que respecta a su capacidad de adsorción son la vermiculita y la montmorillonita, ya que presentan mayor superficie específica y capacidad de cambio catiónico (SANCHEZ-CAMAZANO y SANCHEZ-MARTÍN, 1990; COX y col., 1993).

Los sesquióxidos u óxidos de hierro, aluminio y manganeso se presentan en forma cristalina y amorfa y son típicos de suelos muy evolucionados, donde predomina la caolinita con la que crea agregados muy estables. Estos minerales, no llevan carga permanente, sino que su carga superficial causada por los grupos

hidroxilos, depende del pH del suelo, así si el pH es ácido tiende a fijar aniones y si es básico a fijar cationes.

Los óxidos e hidróxidos tienen una alta superficie específica, por lo que pueden adsorber compuestos orgánicos, fundamentalmente aniónicos (CALVET, 1989; HERMOSIN y CORNEJO, 1991). También pueden modificar la capacidad de adsorción de los minerales de la arcilla al estar asociados a ellos.

Coloides orgánicos.

La fracción orgánica del suelo bajo la forma de humus desempeña, al igual que la arcilla, un importante papel en la adsorción de los plaguicidas. El humus se caracteriza por ser de color oscuro, tener pesos moleculares altos y gran superficie específica. Presenta gran capacidad de adsorción debido a la superficie y carga negativa que soporta, procedente de la disociación de grupos carboxílicos, fenólicos, etc. (WEED y WEBER, 1974), aunque puede presentar carga positiva en suelos muy ácidos (FERNÁNDEZ y col., 1998). Dependiendo de su solubilidad, se divide en tres categorías:

- Ácidos fúlvicos: solubles en medio ácido y alcalino. Son pobres en nitrógeno y no se unen a las arcillas.

- Ácidos húmicos: solubles en medio alcalino e insolubles en medio ácido. Tienen alto contenido en nitrógeno, y se unen a las arcillas formando complejos arcillo-húmicos estables. En general, son el constituyente más abundante del humus (MARTIN y HAIDER, 1971).

- Huminas: insolubles en medio ácido y alcalino. Representan más del 50 % del total de carbono orgánico del suelo. Según STEVENSON (1982), son la

fracción que queda tras extraer los ácidos fúlvicos y húmicos con una solución acuosa alcalina.

Los ácidos fúlvicos generalmente están más oxidados y poseen mayor número de grupos funcionales que los ácidos húmicos, sin embargo, presentan menos capacidad de adsorción por la menor accesibilidad de los grupos funcionales (SCHNITZER y KHAN, 1972). La humina y los ácidos fúlvicos son los principales responsables de los fenómenos de histéresis del suelo, ya que en la mayoría de los casos no permiten la desorción de los productos fitosanitarios al formarse enlaces irreversibles (XIE y col., 1997).

La capacidad de adsorción de las sustancias húmicas del suelo suele ser superior a la de los componentes minerales, en el caso de plaguicidas hidrófobos y sin carga y en suelos de alto contenido en materia orgánica (HAMAKER Y THOMPSON, 1972; CALVET, 1989; COX y col., 1997a), si bien este coloide del suelo no suele ser determinante de la adsorción en el caso de plaguicidas polares o iónicos y en suelos de bajo contenido en materia orgánica, generalmente inferior a un 2%. (COX et al., 1994; BARRIUSO et al., 1995)

1.3.1.2.2.2. Naturaleza de los plaguicidas

Según BAILEY y WHITE (1970), las características físico químicas de un plaguicida pueden influir en el proceso de adsorción-desorción del mismo. Estas características son su pH, solubilidad en agua, distribución de carga, tamaño molecular y sus características estructurales.

Las características estructurales del plaguicida son responsables de ciertas características químicas como la acidez o basicidad y la polaridad de la molécula, siendo de importancia: la naturaleza de los grupos funcionales, tales como carboxilo (-COOH), carbonilo (C=O), hidroxilo (OH) y amino (NH₂); la posición

estérica de unos grupos funcionales respecto a otros; la presencia y magnitud de insaturaciones en la molécula, que pueden afectar al balance liofílico-liofóbico. La carga de la molécula y su distribución también afectan al proceso de adsorción. Si la distribución de carga no es muy pronunciada, se produce una pequeña polaridad; si por el contrario la carga es fuerte la molécula puede llegar a disociarse y, por tanto, la adsorción dependerá en mayor medida del pH (NAVARRO BLAYA, 1986). El tamaño de la molécula de plaguicida también puede tener gran influencia en el grado de adsorción a través de su volumen molecular y su área superficial (BRUSSEAU y col. 1991).

La solubilidad en agua es un factor importante, pero sólo puede relacionarse con la capacidad de adsorción dentro de una misma familia de compuestos, considerándose como un mero indicador de la actividad del pesticida (KANAZAWA, 1989).

1.3.1.2.2.3. Reacción del suelo.

El pH del suelo es un factor muy importante que influye en la adsorción del plaguicida, ya que condiciona el grado de disociación del adsorbato (CHAMPMAN y COLE, 1982). Por otro lado, dentro de la fracción coloidal del suelo existen cargas variables dependientes, entre otros factores, del pH del suelo. Esta variación en la carga de la superficie adsorbente puede afectar a los procesos de adsorción.

Si el pH del suelo es ácido, la mayor parte de los plaguicidas básicos, considerando a tales aquellos que en disolución acuosa dan reacción alcalina, se protonan pudiendo adsorberse a los coloides del suelo como iones de carga positiva (COX y col., 1994, 1995; CELIS y col. 1996). Con un pH básico las posibilidades de protonarse disminuirán, y se reducirá la adsorción (CALVET y TERCE 1978).

En caso de plaguicidas ácidos, que son aquellos que en disolución acuosa dan reacción ácida, si el pH del suelo es ácido, la mayor parte de la molécula se encuentra sin disociar, y si el pH se eleva por encima del pKa, aumenta la disociación, por lo que la adsorción del plaguicida disminuye debido a la repulsión entre cargas al estar la superficie del suelo cargadas negativamente (CELIS Y Col, 1999).

I.3.1.2.2.4. Humedad y temperatura del suelo.

La humedad del suelo puede influir sobre la adsorción del plaguicida de dos formas distintas: una está relacionada con la solubilidad del plaguicida, ya que puede variar según el contenido de agua del suelo. Si éste es bajo, y debido a que generalmente los plaguicidas presentan poca solubilidad, estos productos estarán en estado sólido y la adsorción será muy baja o nula. La otra forma, se basa en la competencia plaguicida-agua por los sitios de adsorción. Si la humedad es baja, hay una gran retención de las moléculas de agua, por lo que es difícil desplazar estas moléculas para que el plaguicida pueda adsorberse. En este caso, el principal factor responsable de la adsorción es la fracción mineral del suelo. Si hay niveles altos de humedad, sería la fracción orgánica la responsable de la adsorción del producto, ya que la alta polaridad del agua provoca fuertes interacciones dipolo-dipolo entre la fracción mineral y las moléculas de agua (CHIOU y col., 1983).

La temperatura del suelo es otro factor influyente en la adsorción. Los procesos de adsorción son exotérmicos, mientras que los de desorción son endotérmicos, por ello un incremento en la temperatura podría conducir a una disminución de la adsorción y favorecer por tanto, el proceso de desorción (CLARK, 1974). Por otra parte, un aumento en la temperatura, puede provocar una mayor solubilidad del plaguicida aumentando de esta manera su adsorción.

I.3.1.3. Difusión y arrastre.

La difusión es el proceso por el cual el plaguicida se traslada de un punto a otro dentro del mismo sistema en el suelo o agua, debido a diferencias térmicas o de concentración entre los puntos. Los factores que afectan a la difusión son la solubilidad y presión de vapor del plaguicida, así como la temperatura, el contenido de humedad y la porosidad del suelo.

El arrastre físico del plaguicida, también llamado transporte facilitado, de un lugar a otro del suelo y a las aguas superficiales y subterráneas, se produce al asociarse íntimamente a las partículas del suelo por adsorción o mezcla. Estas partículas hacen de transportadoras por agua o viento de los plaguicidas (NAVARRO BLAYA, 1986; McCARTHY y ZACHARA, 1989).

I.3.1.4. Absorción por plantas y organismos.

Muchos plaguicidas son absorbidos por las plantas (herbicidas), insectos (insecticidas), nematodos (nematicidas)...etc. Al ejercer su acción, parte es metabolizado y por tanto degradada y otra parte residual queda asociada a los residuos de plantas y organismos. Existe gran variedad de plantas y organismos resistentes a determinados plaguicidas, porque los metabolizan a compuestos no tóxicos, lo que constituye una vía natural de detoxificación (SCHMIDT y FEDTKE, 1977).

I.3.1.5. Escorrentía.

El proceso de escorrentía tiene lugar cuando la precipitación o el riego superan la tasa de infiltración de agua. Según WAUCHOPE (1978), las pérdidas por escorrentía tienen lugar en disolución en el caso de plaguicidas con solubilidades $> 2 \text{ mg/l}$ y fundamentalmente, con el plaguicida adsorbido a los coloides del suelo para plaguicidas con solubilidades $< 2 \text{ mg/l}$. Los factores más importantes que determinan las pérdidas por escorrentía son las condiciones climáticas, las características del suelo y las prácticas culturales. Este proceso de transferencia puede dar lugar a contaminación de aguas superficiales.

I.3.1.6. Lixiviación.

La lixiviación de plaguicidas es el proceso mediante el cual el agua, procedente de lluvia o riego, arrastra o disuelve a las moléculas de plaguicida dando lugar a un movimiento vertical a lo largo del perfil del suelo. El estudio de este proceso es importante desde el punto de vista de la efectividad biológica del plaguicida y desde el punto de vista de la contaminación de aguas subterráneas. La posibilidad de contaminación de un acuífero, depende fundamentalmente del balance entre la velocidad de transporte vertical del plaguicida y su degradación a través del suelo. Si la tasa de degradación es superior a la de percolación, el riesgo de que el producto llegue al acuífero será menor (BOWMAN, 1989).

I.3.1.6.1. Factores que influyen en la lixiviación de plaguicidas en el suelo.

Los procesos de movilidad de plaguicidas en los suelos se ven afectados por una serie de factores:

I.3.1.6.1.1. Adsorción por los coloides del suelo.

La adsorción del plaguicida por los coloides del suelo es el principal proceso que retarda su movimiento a través del perfil del suelo (RAO et al., 1985), ya que si los plaguicidas se encuentran adsorbidos no pueden ser arrastrados en disolución por las aguas de lluvia o de riego. De la misma forma, si el plaguicida tiene una gran solubilidad en agua, la lixiviación será mayor (COHEN et al., 1984). Por lo tanto, se puede afirmar que la movilidad del plaguicida, en general, es proporcional a su solubilidad e inversamente proporcional a la adsorción (EKLER et al., 1986). En los horizontes más superficiales la materia orgánica del suelo suele ser el factor determinante de la adsorción de plaguicidas, impidiendo o reduciendo los procesos de lixiviación, mientras que, a medida que va aumentando la profundidad, son los minerales de la arcilla y los óxidos metálicos los que controlan los procesos de adsorción-desorción (BECK y col., 1993).

I.3.1.6.1.2. Estructura del suelo.

El suelo consiste en un conjunto de características estructurales en las que se incluyen los conductos animales, canales de raíces, roturas y fisuras formadas por efecto del agua, por contracción y expansión del suelo, congelamiento y deshielo, y conductos formados por la acción erosiva del agua. Nicholls (1988) demostró que estas características estructurales denominadas macroporos ejercían una gran influencia en el flujo del agua y en el lavado de nutrientes en el suelo. A través de estos conductos el agua se mueve rápidamente, interaccionando con las partículas del suelo de forma débil y pudiendo alcanzar horizontes profundos. Este movimiento, llamado flujo preferencial, ocurre normalmente en los horizontes superficiales, ya que el subsuelo es demasiado denso para soportar tal estructura.

En los suelos arenosos los plaguicidas no se mueven por estas rutas ya que la estructura es muy débil. El movimiento se debe a la alta porosidad y permeabilidad. Si además el contenido en materia orgánica es bajo, el riesgo de contaminación es alto.

I.3.1.6.1.3. Intensidad y frecuencia del agua de lluvia y riego.

La intensidad y frecuencia del agua aplicada, ya sea de forma natural gracias a la lluvia o por aplicaciones artificiales gracias al riego, es un factor de gran importancia en lo que se refiere a persistencia y lixiviación de plaguicidas en suelo.

Sin el aporte de agua de riego, durante el invierno las precipitaciones superan a la evapotranspiración, con lo que hay un predominio de los procesos de lixiviación, mientras que en verano estos procesos se ven limitados cuando la evapotranspiración es superior a la precipitación. Como consecuencia, la movilidad, y por tanto el riesgo de contaminación de aguas subterráneas, es mayor cuando los plaguicidas se aplican en otoño que cuando se hace en primavera, ya que en este caso permanecen un mayor tiempo en los horizontes superficiales donde la degradación se ve favorecida por las altas temperaturas del verano (NICHOLLS, 1988).

I.3.1.6.2. Estudio de la lixiviación.

El estudio de la movilidad de los plaguicidas se puede realizar mediante experimentos de laboratorio o de campo. Los estudios de campo reflejan situaciones reales, pero a parte de su mayor complejidad, los principales inconvenientes son la recolección de lixiviados, la posible dilución de éstos por aguas circundantes a la zona de estudio, el movimiento lateral del agua fuera de

los puntos de muestreo y la profundidad a la que se realizan los muestreos (LEAKE, 1991). Los estudios de laboratorio pueden no ser totalmente representativos de condiciones reales, pero en ellos se controlan perfectamente todos los factores que influyen en el experimento y, por lo tanto, son muy convenientes a la hora de evaluar los efectos de parámetros individuales. A continuación se describirán los métodos más utilizados para el estudio de la movilidad de plaguicidas en suelos.

1.3.1.6.2.1. Lisímetros

Los lisímetros constituyen una alternativa intermedia entre los estudios en parcelas y los estudios en laboratorio. Se encuentran bajo las mismas condiciones reales de campo y están sujetos a la misma variación. Tienen la ventaja de ser sistemas cerrados, por lo que se puede controlar perfectamente el agua que percola en el suelo (BERGSTRÖM, 1990). Suelen usarse tubos de PVC de diámetro y longitud variable con el extremo inferior afilado para facilitar su introducción en el suelo. Mediante un dispositivo adecuado, el lixiviado se recoge en el fondo y se lleva hasta la superficie con una bomba que lo succiona, o bien se excava un orificio que permita su recogida (Figura I.4.)

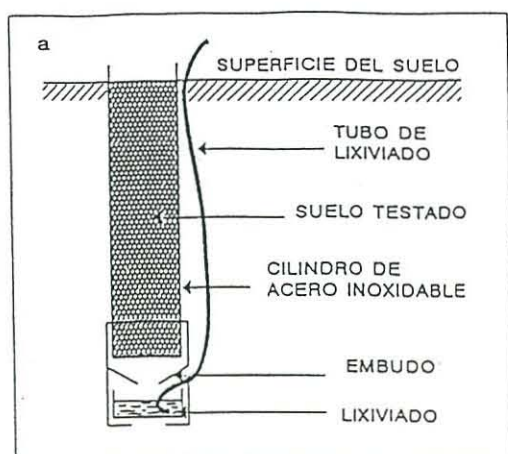


Figura I.4. Esquema de un lisímetro.

I.3.1.6.2.2. Cromatografía en capa gruesa de suelo

Esta técnica consiste en una bandeja llena de suelo, con cierta pendiente en un extremo (aproximadamente del 15%) y colocada en posición horizontal (GERBER y col.,1970). En la zona más elevada del suelo se aplica el plaguicida y, el agua se aplica con una mecha de tela sumergida por un extremo en un recipiente con agua. La mecha de tela se empapa de agua por un extremo y por el otro proporciona un flujo uniforme a la bandeja, una vez saturado completamente el suelo se realiza un bioensayo con especies sensibles al producto aplicado, siendo los daños producidos el indicador del movimiento del herbicida (WEBER y col., 1980).

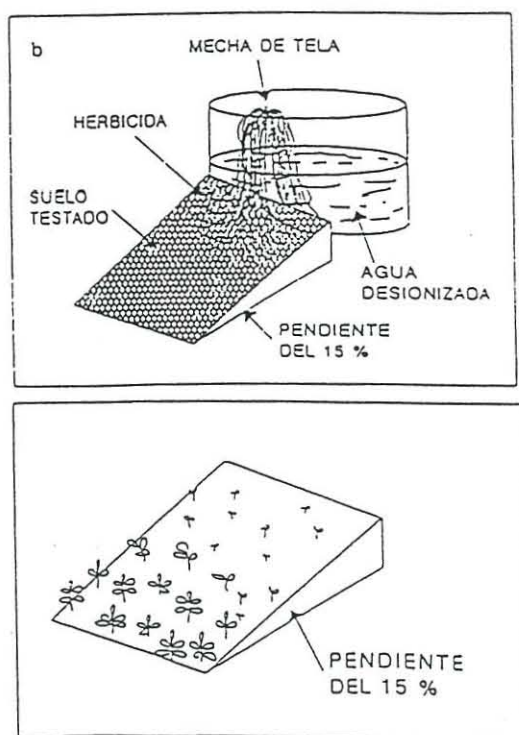


Figura I.5. Cromatografía en capa gruesa. Bioensayo con plantas.

I.3.1.6.2.3. Cromatografía en capa fina de suelo.

Técnica desarrollada por HELLING y TURNER (1968). Este método utiliza una capa fina de suelo colocada sobre una bandeja de vidrio que actúa como soporte. El plaguicida ha de ser marcado radioactivamente, se aplica sobre el suelo en un extremo de la bandeja y desde este mismo extremo se le hace pasar agua en condiciones de flujo insaturado.

Se caracteriza por ser una técnica relativamente rápida y ha demostrado ser útil en el estudio de la movilidad relativa de plaguicidas, en el estudio simultáneo de varios plaguicidas bajo las mismas condiciones y en los efectos que causan las propiedades del suelo sobre ellos.

I.3.1.6.2.4. Columnas de suelo.

Es actualmente el método más utilizado para el estudio de la movilidad de plaguicidas en condiciones de laboratorio. Consiste en determinar el movimiento vertical del plaguicida en columnas de suelo tras la aplicación de diferentes volúmenes de agua previa aplicación del plaguicida en la superficie de la columna. Con esta técnica se puede estudiar la movilidad relativa de distintos herbicidas en un mismo tipo de suelo, la movilidad de un mismo herbicida en distintos tipos de suelo, la influencia de prácticas culturales como laboreo tradicional o laboreo de conservación, la influencia de flujo saturado-flujo insaturado en la movilidad, etc. (WEBER y col.,1980). Básicamente, existen dos tipos de columnas: las empaquetadas manualmente y las columnas de suelo sin alterar.

▷Columnas de suelo empaquetadas a mano. Suelen utilizarse anillos de PVC de diámetro variable (5-10 cm) que se pegan con silicona formando una columna de la longitud deseada que se rellena con el suelo, generalmente molido y homogeneizado. Tienen como ventaja la reproductibilidad de los resultados y con ellas se suele estudiar la influencia de las propiedades físico-químicas de los suelos en la movilidad de un plaguicida y, también comparar la movilidad de distintos plaguicidas en las mismas condiciones (WEBER y MILLER, 1989).

▷Columnas de suelo inalterado. Suelen usarse columnas de acero de diámetro variable que poseen la parte inferior cortante para facilitar su introducción en el suelo. Este experimento tiene la ventaja de que se mantiene la estructura original del suelo y, por tanto, el flujo es más realista. El principal inconveniente es la necesidad de usar mayor número de replicados, debido a la heterogeneidad de la estructura del suelo (WEBER y MILLER, 1989).

I.3.2. Procesos de transformación o degradación.

Estos procesos contribuyen sustancialmente a la disminución de la cantidad de residuos químicos en el suelo, limitando por tanto la contaminación de suelos, la contaminación de plantas y la contaminación de aguas subterráneas y superficiales. CHENG y LEHMANN (1985) definían la degradación como el proceso por el cual un plaguicida, normalmente un compuesto químico orgánico, es transformado estructuralmente por medios químicos, fotoquímicos y más usualmente bioquímicos dando lugar a productos tales como CO₂, H₂O y sales minerales.

Existen tres tipos de procesos de degradación: fotodegradación, degradación microbiana y degradación química, englobándose los dos últimos procesos, debido a la dificultad en muchos casos de diferenciarlos, bajo el nombre de degradación bioquímica.

I.3.2.1. Fotodegradación.

La descomposición fotoquímica de un determinado compuesto está basada en la degradación de moléculas de plaguicida a causa de la energía de la luz solar. En el caso de los plaguicidas, esta reacción es importante en la superficie del suelo y partes aéreas de las plantas, ya que los rayos ultravioletas y la luz visible no tienen capacidad de penetrar en el suelo. Esta degradación además puede ser catalizada por la presencia de óxidos semiconductores (TiO_2 y ZnO) y por la presencia de ácidos húmicos y óxidos de hierro (PELLIZZETI y col., 1990 y COX y col., 1996a).

I.3.2.2. Degradación Bioquímica.

Las degradaciones química y microbiana, se encuentran afectadas por los mismos factores medio ambientales, como son la reacción del suelo, la capacidad de cambio catiónico, el contenido en materia orgánica, la humedad, temperatura y grado de aireación del suelo. Debido a esto es generalmente difícil su estudio por separado, englobándolas bajo el término de degradación bioquímica.

Se define degradación bioquímica como el conjunto de reacciones de oxidación, reducción e hidrólisis a las que se ve sometido un plaguicida en el suelo. Las más frecuentes son las de hidrólisis y oxidación. Este tipo de reacciones pueden ser catalizadas en mayor o menor proporción por minerales de

la arcilla, la materia orgánica y óxidos de hierro, sobre todo en estado adsorbido, como demostró CALVET (1989).

Los plaguicidas pueden ser utilizados como fuente de energía para los microorganismos. Este es el caso de géneros bacterianos como *Pseudomona*, *Agrobacterium*, *Flavobacterium*, que normalmente se encuentran en los suelos agrícolas y que contribuyen a la degradación (OU y SHARMA, 1989).

Las reacciones bioquímicas están muy influenciadas por las condiciones del medio, como la oscilación de temperaturas día-noche, las labores aplicadas, el tipo de cultivo presente, etc. (CHIOU, 1989). También influyen las condiciones químicas y biológicas del suelo, las cuales pueden ser modificadas mediante el aporte de enmiendas orgánicas (COX y col., 1997b).

I.4. Influencia de prácticas culturales en el comportamiento de plaguicidas.

I.4.1. Tipos de laboreo.

Prácticas culturales como el sistema de laboreo pueden influir en el comportamiento de plaguicidas en el suelo. En el laboreo tradicional se realizan labores a gran profundidad, por lo que la estructura del suelo se altera; en cambio, en el laboreo de conservación o no laboreo, se reducen al máximo las labores, manteniéndose inalterada la estructura. En este tipo de laboreo la adsorción es mayor debido a que hay más cantidad de agregados estables y materia orgánica procedente de restos vegetales que quedan en la superficie del suelo, y una mayor degradación del plaguicida ya que hay una gran actividad microbiana, por lo que el plaguicida quedará menos disponible para la lixiviación

(LEVANON y col., 1993; COX y col., 1999a), disminuyendo el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas. Sin embargo, EDWARDS y col. (1990), observaron una mayor movilidad de los plaguicidas en suelos con laboreo de conservación frente a suelos con laboreo tradicional, que se explica porque el movimiento del agua preferencial se ve favorecido gracias a los canales formados por lombrices de tierra y a los macroporos que permanecen inalterados en este tipo de laboreo.

I.4.2. Adición de enmiendas orgánicas

La adición de enmiendas orgánicas también influye en la lixiviación, ya que al aumentar el contenido de materia orgánica se pueden ver favorecidos los procesos de adsorción y de degradación (COX y col., 1997b).

La adición de enmiendas orgánicas es una práctica muy extendida en nuestro país y otros países de clima mediterráneo, donde los suelos se caracterizan, en general, por su bajo contenido en materia orgánica, debido al predominio de los procesos de mineralización frente a los procesos de humificación. Esta práctica, aumenta el contenido de materia orgánica y estimula la acción microbiana, por lo que aumenta la adsorción y biodegradación de compuestos orgánicos como los plaguicidas, reduciendo la lixiviación y el posible peligro de contaminación de aguas subterráneas (CREPEAU y col., 1991; COX y col., 1997b; COX y col., 1999 b). Sin embargo, la adición de enmiendas o residuos orgánicos al suelo lleva consigo la incorporación en mayor o menor cantidad dependiendo de la enmienda, de materia orgánica soluble (MOS). La MOS puede movilizar los plaguicidas en solución, fenómeno llamado "transporte facilitado" (BUSINELLI, 1997; CELIS et al., 1998). Según COX et al., 2000 el efecto de la adición de enmiendas orgánicas, en particular el efecto de la MOS es dependiente, no sólo del plaguicida en cuestión y de la naturaleza de la MOS, sino también del suelo en el que se aplica la enmienda, ya que la MOS

puede adsorberse a los mismos sitios de adsorción que las moléculas de plaguicida dando lugar a una adsorción competitiva y por tanto a una mayor biodisponibilidad de los mismos (BUSINELLI, 1997; COX et al., 2000)

Un mayor conocimiento de la naturaleza de estas enmiendas, y de las posibles interacciones, tanto con los plaguicidas como con los componentes activos de los suelos es, por tanto, fundamental a la hora de predecir el efecto que tiene sobre compuestos como los plaguicidas. Este tipo de interacciones afecta a la adsorción, biodisponibilidad y movilidad de plaguicidas.

II. OBJETIVOS.

La necesidad de una mayor producción agrícola y de mejor calidad, hace imprescindible el uso de plaguicidas. Sin embargo, su uso puede conllevar la aparición de ciertos problemas como contaminación de aguas subterráneas y de los suelos. Por otra parte, la adición de enmiendas y residuos orgánicos al suelo es una práctica habitual en la agricultura para aumentar el contenido de materia orgánica de los suelos enmendados, mejorar las propiedades físicas del suelo y, en el caso de los residuos, una vía alternativa de eliminación de los mismos. El efecto que la adición de estas enmiendas tiene en el comportamiento de plaguicidas no es tenido en cuenta, en general, cuando se toma la decisión de enmendar un suelo

El objetivo de este proyecto es estudiar la influencia de la adición al suelo de dos enmiendas húmicas comerciales (fertiormont sólido y fertiormont líquido) y dos residuos (un lodo de depuradora y un residuo sólido urbano), en la adsorción, degradación y movilidad de los herbicidas dicamba y 2,4-D, así como en las propiedades físicas (en particular la porosidad) del suelo.

El programa de trabajo ha sido el siguiente:

1º Adición de las dos enmiendas húmicas comerciales y los dos residuos orgánicos a muestras de suelo de vega con dosis que corresponden al 10% en peso.

2º Estudios de adsorción-desorción de dicamba y 2,4-D en muestras del suelo original y de los suelos enmendados.

3º Estudios de disipación de dicamba y 2,4-D en muestras del suelo original y de los suelos enmendados.

4° Estudios de lixiviación de dicamba y 2,4-D en columnas de suelo empaquetadas a mano.

5° Estudio de la porosidad del suelo por porosimetría de mercurio.

6° Realización de bioensayo con berro (*Lepidium sativum*).

7° Interpretación y discusión de los resultados.

III. MATERIALES Y MÉTODOS.

III.1. Plaguicidas.

2,4-D: Es un fitorregulador de crecimiento, su nombre completo es ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Se emplea en forma de ésteres o bien como sales de amina.

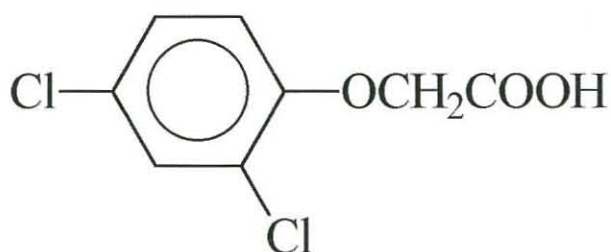


Figura III.1 :Estructura química de 2,4-D.

Fue descubierto en 1.942. Este producto posee dos propiedades que fueron revolucionarias: una fuerte actividad herbicida, por lo que permite su uso en dosis muy pequeñas y económicas, y su gran selectividad. Por esta causa, se inició el periodo de máximo desarrollo de los herbicidas.

A temperatura ambiente es un polvo incoloro cristalino. Su punto de fusión se encuentra entre 137 y 141 °C, la presión de vapor es de 53 Pa a 160°C y la solubilidad es de 500mg/l a 20°C en agua (WORTHING y HANCE, 1991). Actúa por translocación y por contacto, destruyendo hierbas anuales y perennes; puede actuar selectivamente contra hierbas de hoja ancha. Es de aplicación foliar, aunque también se aplica al suelo, siendo absorbido por las raíces de plántulas pequeñas. Una vez dentro de la planta, se mueve por el floema, y llega a los órganos en desarrollo, por lo que se debe aplicar en la época de crecimiento,

especialmente durante la brotación y la floración. Inhibe el crecimiento de brotes y raíces, así como la apertura de flores; posteriormente, se deforman tallos, hojas y raíces, llegando la muerte de la planta a los pocos días o meses, según la susceptibilidad de la especie. La generalización del uso de este herbicida, se debe a su selectividad, pudiéndose aplicar a cultivos de gramíneas, como trigo, maíz, arroz, avena, cebada y centeno, ya que resisten su acción tóxica. Los tratamientos, se realizan cuando el cultivo tiene una altura de 30-40 cm.

DICAMBA: Ácido 3,6 dicloro-2 metoxibenzoico es herbicida ácido con un $pK_a=19.5$ perteneciente al grupo de las auxinas. Es un sólido cristalino de peso molecular 221.0 gr/ml. Su solubilidad en agua es 6.5 gr/l a 25 °C (WORTHING y HANCE, 1991), muy superior a la de 2,4-D.

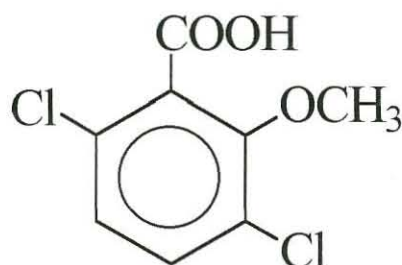


Figura III. 2: Estructura química de dicamba.

Dicamba es un herbicida residual con cierta acción por contacto. Es bien absorbido por vía radicular y foliar y translocado a todas direcciones. Es un herbicida empleado en el control de semillas de hoja ancha, anuales y perennes tanto en el tratamiento de pre como postemergencia. Resulta selectivo en cereales, su acción la ejerce principalmente sobre malas hierbas de hoja ancha como es el caso del *Lepidium Sativum* (berro). (LIÑAN, 1994).

III.2. Suelo.

Para el estudio de la influencia de la adición de enmiendas y residuos orgánicos en el comportamiento de los herbicidas dicamba y 2,4-D, se ha empleado un suelo aluvial (vega), clasificado según la 7ª aproximación USDA como xerofluvents. El suelo fue tomado de la finca experimental del IRNAS “La Hampa”, situada en el término municipal de Coria del Río (Sevilla). Se tomaron muestras de los primeros 25 cm. Las principales características físico-químicas se muestran a continuación en la Tabla III.1.

Tabla III.1: Propiedades físico-químicas del suelo vega

Mat. orgánica (%)	2.38
Arena (%)	12.1
Limo (%)	57.1
Arcilla (%)	30.9
pH	8

III.3. Enmiendas.

Para la realización de este trabajo, se han utilizado dos enmiendas húmicas comerciales (Fertiormont sólido y líquido) y dos residuos (un lodo de depuradora y un residuo sólido urbano). El suelo de vega se ha enmendado con una dosis de 10 % en peso.

Residuos sólidos urbanos (RSU): El proceso de compostaje de los residuos sólidos urbanos se puede sintetizar en varias etapas (GARCÍA, 1984): recepción de residuos, trituración, cribado, fermentación, maduración y almacenaje. Este proceso de compostaje consta de dos fases bien diferenciadas: la fase de compostaje, donde ocurre la actuación de microorganismos y la mineralización de la materia orgánica, y la fase de maduración o estabilización, en la que la actividad microbiana disminuye, y toma importancia el proceso de humificación de la materia orgánica, obteniéndose al final un producto parecido al humus denominado "Compost" (COSTA et al., 1991).

Lodo de depuradora (LD): El lodo utilizado procede de las depuradoras de EMASESA (Empresa Municipal de abastecimiento y saneamiento de Aguas de Sevilla S.A.).

La reutilización de aguas residuales es una práctica cada vez más empleada. El material sólido que se elimina durante el tratamiento de aguas residuales urbanos se denomina biosólido (residuo final) y aparece como consecuencia de los tratamientos aplicados a las aguas residuales para eliminar los contaminantes que tengan presente. Al presentar los biosólidos un elevado contenido en materia orgánica (30-35%) y un alto grado de hidratación (70-80%), se favorecen los problemas de putrefacción, generando malos olores. También presentan una concentración alta de organismos patógenos (bacterias, parásitos y virus) y peligro de toxicidad por la presencia de metales pesados que aparecen como consecuencia de vertidos industriales incorporados a las aguas residuales. Son necesarios una serie de tratamientos, para que los lodos ofrezcan garantías sanitarias y puedan utilizarse en agricultura, obteniéndose así un producto libre de olores, deshidratado, higienizado y con una fracción orgánica madura o al menos estabilizada. Dichos tratamientos se resumen en las siguientes fases:

- Reducción del volumen de los fangos o espesamiento
- Estabilización de los fangos
- Deshidratación de los fangos

Por el alto contenido en nutrientes de estos residuos (alrededor de un 3-6% de N y 1-5% de P), se pueden utilizar como fertilizantes. Además contienen una gran cantidad de elementos que pueden resultar beneficiosos para la planta. La aplicación de lodos compostados o frescos afecta a las propiedades físicas del suelo, mejorando la estructura y la estabilidad de los agregados y favoreciendo la capacidad de cambio catiónico (MARTIN, A. y col., 1997). Por tener un gran contenido en materia orgánica, se utilizan como enmiendas orgánicas produciendo un incremento en los beneficios de agricultores y ganaderos en los últimos 30 años, a la vez que se establece un control sobre posibles problemas como el vertido incontrolado de estos residuos, contaminación de aguas, transmisión de patógenos o contaminación de suelos.

Los metales pesados están presentes en los lodos de depuradora y, en cantidades pequeñas, son esenciales para las plantas, pero pueden llegar a ser tóxicos si se encuentran en exceso, ya que la planta no podría eliminarlos.

Fertiormont sólido (FS): Es una enmienda húmica comercial que se obtiene por compostaje de lodos de balsas de evaporación de alpechín (50%), y restos vegetales diversos (orujo de aceituna y uva, pulpa de girasol, restos de poda de olivos, borra de algodón, restos vegetales de cereales y leguminosas, etc.). La disponibilidad de carácter estacional de tales residuos, condiciona la variabilidad intrínseca en la composición química de este producto de unas partidas a otras, y por otra parte, le confiere un cierto grado de heterogeneidad, característica de la mayoría de enmiendas y fertilizantes orgánicos empleados en nuestra agricultura (COSTA et al., 1991).

Fertiormont líquido (FL): Es una enmienda húmica comercial derivada del residuo líquido del proceso de obtención del aceite.

A continuación se detallan en la Tabla III.2 y III.3, las propiedades físico-químicas de las enmiendas orgánicas y del suelo de vega enmendado respectivamente.

Tabla III.2: Propiedades físico-químicas de las enmiendas orgánicas

	pH	C/N	M.O. %	M.O.S.(mg/ L)
LD	6.1	10.3	20.3	300.4
RSU	7.8	16.5	27.7	400.6
FS	9.4	15.8	31.5	2000
FL	5.1	13.8	25.7	6.83* 10 ⁴

M.O. Materia orgánica

M.O.S.Materia orgánica soluble

Tabla III.3: Propiedades físico-químicas del suelo vega enmendado

	pH	C org.%	M.O. %
Vega + LD	7.10	1.82	3.14
Vega + RSU	7.20	2.04	3.52
Vega + FS	7.10	1.48	2.55
Vega + FL	7.30	2.06	3.55
Vega	8	1.38	2.38

III.4. Estudios de adsorción-desorción

La adsorción de los plaguicidas 2,4-D y dicamba en el suelo vega original y enmendado se ha estudiado mediante la realización de isothermas de adsorción a 22 ± 2 °C. Las curvas de las isothermas de adsorción y de desorción representan la cantidad de plaguicida adsorbida frente a la cantidad en la solución del suelo y han sido ajustadas a la ecuación de tipo logarítmico conocida como la ecuación de Freundlich:

$$Cs = Kf \times Ce^{nf}$$
$$\text{Log } Cs = \text{Log } Kf + nf \times \text{Log } Ce$$

Donde Cs ($\mu\text{mol/g}$) es la cantidad de plaguicida adsorbida por al suelo, Ce ($\mu\text{mol/g}$) es la cantidad de plaguicida en la solución en equilibrio con el suelo, Kf expresa la cantidad de plaguicida adsorbido cuando la concentración de equilibrio es la unidad, y nf es el parámetro que indica la intensidad de la adsorción y representa la linearidad de la adsorción.

Para la realización de las isothermas de adsorción, se hizo interaccionar 5 g de suelo (suelo vega original y enmendado) con 10 ml de disoluciones de los distintos plaguicidas de concentración inicial (Ci) $5\mu\text{M}$, $10\mu\text{M}$, $50\mu\text{M}$, $100\mu\text{M}$. Todas las experiencias se realizaron por duplicado, y las suspensiones se agitaron en tubos de centrífuga de 50 ml de capacidad durante 24 horas. Posteriormente, las suspensiones fueron centrifugadas durante 10 minutos a 12.000 r.p.m., el sobrenadante de cada tubo se filtró para su posterior análisis mediante cromatografía líquida de alta resolución (H.P.L.C.). De esta forma, se obtuvieron las concentraciones de equilibrio de los plaguicidas (Ce), y se calculó la cantidad de plaguicida adsorbido en cada muestra de suelo (Cs), utilizando la siguiente fórmula:

$$C_s = (C_i - C_e) / P \times V$$

Donde:

P = peso de la muestra de suelo (5 g).

V = volumen de plaguicida aplicado (10 ml).

Representando gráficamente las C_e (μM) para las distintas C_i frente a las cantidades adsorbidas C_s ($\mu\text{mol/kg}$) obtendremos las isotermas de adsorción.

Los estudios de desorción se han realizado por medio de desorciones sucesivas después de la adsorción, a concentración inicial 100 μM . Después de agitar durante 24 horas y centrifugar las suspensiones, 5 ml de sobrenadante se retiraron de los tubos de centrífuga para su posterior análisis reemplazándose por 5 ml de CaCl_2 0.01 M. Las muestras fueron resuspendidas, agitadas durante 24 horas más y centrifugadas, determinándose posteriormente la C_e en el sobrenadante. Este procedimiento ha sido realizado 3 veces para cada muestra de suelo. Representando gráficamente las C_e (μM) frente a las cantidades adsorbidas en la desorción C_{sd} ($\mu\text{mol/kg}$) obtendremos las isotermas de desorción.

III.5. Estudios de disipación en suelos

Estos estudios se realizaron con el fin de determinar la vida media ($t/2$) de los plaguicidas 2,4-D y dicamba en el suelo original vega y en los suelos enmendados. Se define como vida media de un plaguicida al tiempo que tarda una concentración inicial de plaguicida en pasar a la mitad de dicha concentración tras ajustar la curva de disipación a una cinética de 1º orden.

Para realizar la experiencia, se tomaron duplicados de 500 g de suelo original y enmendados, se incubaron en recipientes de cristal (5 para cada estudio) durante 23 días para 2,4-D y 45 días para dicamba, a una temperatura de 22 °C y con un contenido de humedad próximo a capacidad de campo. Previamente se le aplicó al suelo 10 ml de una disolución 0.5 mM de 2,4-D o dicamba según estudio. La humedad se mantuvo constante mediante la adición periódica de agua. Se tomaron muestras de 20 g de cada recipiente los días 0, 4, 8, 12, 15 y 22 para el estudio de 2,4-D y para el estudio de dicamba los días 0, 3, 7, 13, 20, 27, 45. Estas muestras fueron congeladas en el momento de tomarlas para evitar la degradación de los plaguicidas hasta el análisis.

Para el análisis, descongelamos las muestras y se tomaron, de cada una, duplicados de 5 g de suelo en tubos de centrifuga. Las muestras se extrajeron añadiendo 10 ml de una mezcla de H_3PO_4 y MeOH (relación 55/45), posteriormente se dejaron agitar durante 24 horas y se centrifugaron durante 10 minutos a 12.000 rpm; el sobrenadante se filtró y se analizó por HPLC para conocer la concentración de 2,4-D y dicamba en sus respectivas muestras. La cantidad de herbicida recuperada con este extractante se comprobó que era superior al 95 % para 2,4-D y dicamba.

Para calcular el contenido de humedad próximo a la capacidad de campo, se calculó la capacidad máxima de retención de agua del suelo original y de los suelos enmendados, estimándose la capacidad de campo como un 40 % de este contenido de humedad. Se pesaron 30 g de suelo original y de los suelos enmendados, se depositaron sobre un embudo de cristal provisto de papel de filtro saturado con agua destilada, dicho embudo colocado sobre un matraz Erlenmeyer. El conjunto matraz-embudo-filtro saturado y suelo se pesó previamente. A continuación se saturaron las muestras de suelo aplicando agua destilada y se dejó drenar libremente 24 horas. Pasado este tiempo, se eliminó el agua recogida en el Erlenmeyer y se pesó de nuevo el conjunto, resultando la

diferencia de peso la cantidad de agua que la muestra de 30 g es capaz de retener (100 %). A continuación, hallamos el 40 % correspondiente a los 500 g de suelo utilizado para la incubación, obteniendo así la cantidad de agua que tenemos que aplicar para tener un contenido de humedad del 40% de la capacidad máxima de retención de agua, que puede ser una estimación de un contenido en humedad a -33 KPa (1/3 bar). (COX y col., 1996).

Para obtener las curvas de disipación de cada plaguicida, se representa la cantidad de plaguicida extraído en el suelo original y en los suelos enmendados frente al tiempo de incubación. Estas curvas se ajustan a una cinética de primer orden mediante la siguiente ecuación:

$$C = C_0 \times e^{-kt}$$

Donde t es el tiempo que tarda la concentración inicial del plaguicida C_0 en pasar a un valor de concentración C. La vida media ($t/2$) se calcula cuando $C = C_0 / 2$, de forma que:

$$t/2 = \ln 2 / k$$

III.6. Estudios de lixiviación.

Para el estudio de la movilidad de los plaguicidas en el suelo original y en los suelos enmendados, se utilizó la técnica de lavado del plaguicida a través de columnas de suelo empaquetadas a mano en condiciones de flujo saturado. El uso de columnas de suelo ofrece la facilidad de controlar varios parámetros de importancia: Cantidad de agua aplicada, recogida y medida del agua de drenaje, temperatura, etc. (WEBER y WHITACRE, 1982)

III.6.1. Preparación de las columnas de lixiviación de plaguicidas

Para el estudio de la lixiviación de los plaguicidas 2,4-D y dicamba se utilizaron un total de 20 columnas, distribuidas de la siguiente forma:

<u>2,4-D</u>	<u>Dicamba</u>
Suelo vega original	Suelo vega original
Suelo vega + 10% LD	Suelo vega + 10% LD
Suelo vega + 10% RSU	Suelo vega + 10% RSU
Suelo vega + 10% FS	Suelo vega + 10% FS
Suelo vega + 10% FL	Suelo vega + 10 % FL

De cada columna se hizo un duplicado. Cada columna consta de 6 anillos de metacrilato de 5 cm de alto por 5 cm de ancho (área de 19.63 cm^2). Estos anillos se unen por medio de silicona, y el sobrante interno evita el flujo preferencial del agua por las paredes de las columnas. En la parte inferior de cada columna se coloca un tamiz de 1 mm y un embudo büchner, facilitando así la recogida de lixiviados en un matraz Erlenmeyer de 250 cm^3 . La Figura III.3. muestra un esquema del diseño de la columna utilizada en los estudios de lixiviación.

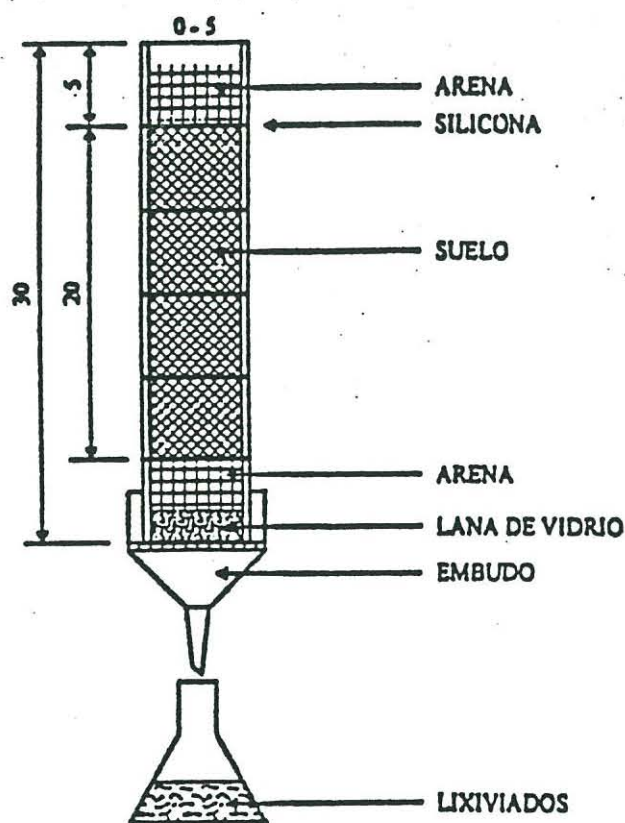


Figura III.3. Diseño de las columnas de suelo utilizadas

Una vez construidas las columnas, en el anillo inferior se coloca una capa de lana de vidrio y se completa con arena de mar gruesa lavada, con la función de retener las posibles partículas que pudieran ser arrastradas con los lixiviados. Los cuatro anillos centrales se rellenan con el suelo utilizado para el estudio, aproximadamente 130 g de suelo por anillo. El anillo superior se llena de arena de mar gruesa lavada para disminuir la evaporación de la solución aplicada diariamente, y permitir que ésta se distribuya de forma homogénea. Una vez preparadas, las columnas se colocaron verticalmente en un lugar oscuro donde no había apenas variaciones de humedad ni de temperatura.

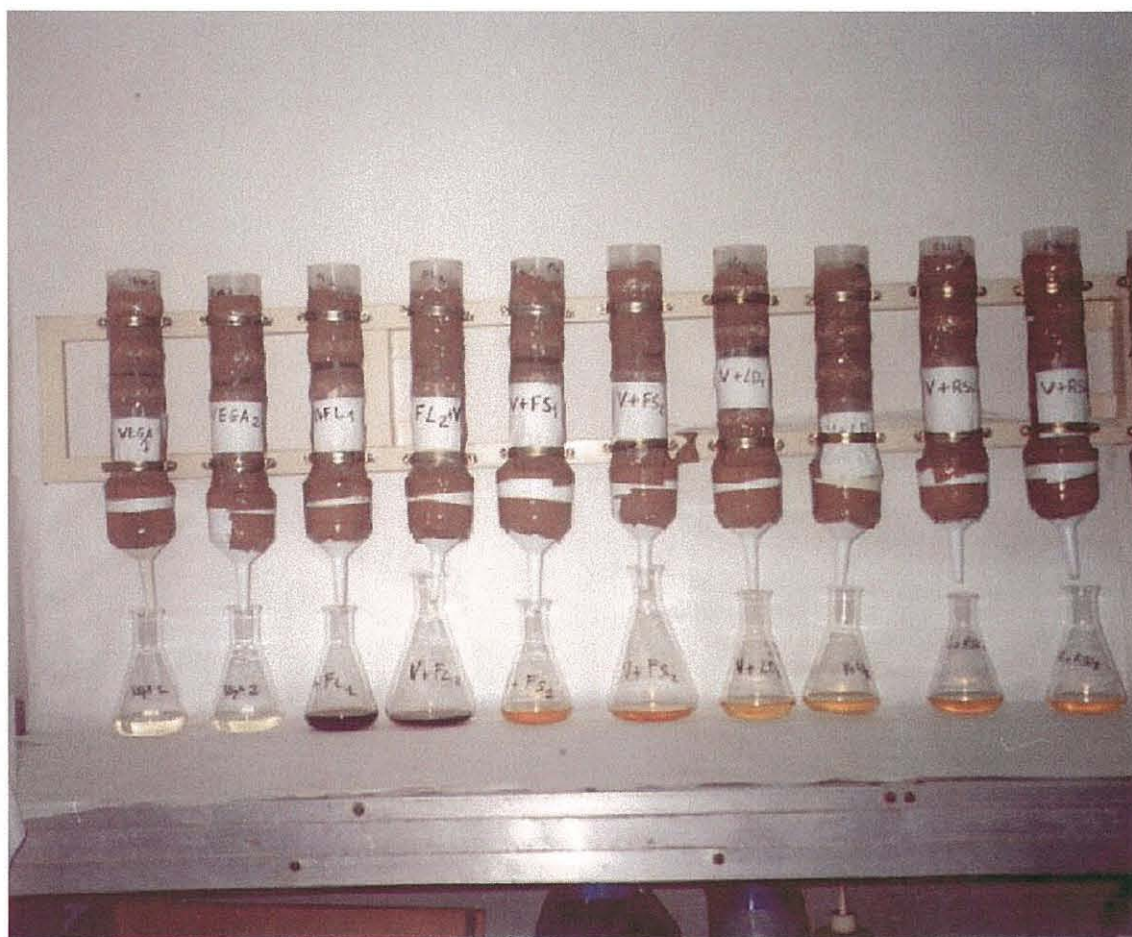


Figura III.4. Columnas de suelo durante el experimento de lixiviación.

III.6.2. Aplicación de los plaguicidas y lavado de las columnas.

Antes de la aplicación de los plaguicidas, las columnas se saturaron mediante la aplicación sucesiva de 50 ml de CaCl_2 0.01 M. hasta 250 ml, transcurridas 24 horas de libre drenaje, recogimos la solución y, calculamos el volumen de poros de la columna por diferencia entre el volumen de solución aplicado y el volumen recogido.

Tras la saturación de las columnas, se añadieron los plaguicidas por la parte superior disueltos en metanol, el cual se dejó evaporar. La dosis de dicamba aplicada a cada columna fue de 0.3926 mg disueltos en 5 ml de metanol que corresponde a 2.2Kg/Ha. La dosis de 2,4-D fue de 0.45 mg disueltos en 5 ml de metanol que corresponde a 2.3 Kg/Ha. Ambas dosis están dentro del rango de uso agronómico.

24 horas después de la aplicación del plaguicida se procedió a lavar las columnas con CaCl_2 0.01 M, aplicándose diariamente 50 ml hasta el final de la experiencia, 29 días para el estudio de dicamba y 18 días para 2,4-D. Los lixiviados de las columnas fueron recogidos diariamente, filtrados y refrigerados a 4 °C hasta el momento de ser analizados por HPLC. Mediante la representación de las concentraciones diarias del plaguicida en el percolado frente al volumen aplicado obtendremos las curvas de elución relativas y de la representación del porcentaje de herbicida recuperado acumulado frente al volumen aplicado obtendremos las curvas de elución acumulativas.

III.7. Estudio de la porosidad del suelo

Se ha estudiado la porosidad del suelo mediante la técnica de porosimetría de mercurio. La penetración del mercurio en los poros de una muestra ocurrirá de forma que para que el mercurio se introduzca en los poros más pequeños hará falta una presión mayor. Según WASHBURN (1921), si aplicamos una presión Δp se llenarán de mercurio todos los poros, supuestos cilíndricos, con radio igual o superior a:

$$r_p = - (2\lambda \cos \theta / \Delta p)$$

Siendo γ la tensión superficial del mercurio y θ su ángulo de contacto con el sólido. Una curva de intrusión de mercurio refleja el volumen de mercurio que ha penetrado en la muestra en función de la presión aplicada. A partir de esta curva de intrusión, aplicando la ecuación de WASHBURN, obtenemos la distribución de tamaño de poros correspondiente. Las gráficas de distribución de tamaños de poros se obtuvieron asumiendo un modelo de poro cilíndrico y valores de 0.48 N.m^{-1} y 141.3° de tensión superficial de mercurio y ángulo de contacto respectivamente.

Para la realización de la porosimetría en los distintos suelos se tomaron pequeños bloques de suelo de las columnas después de finalizar la experiencia de lixiviación, los cuales fueron secados en estufa a 100° C durante 24 horas. Posteriormente se dejaron enfriar a temperatura ambiente en el interior de un desecador con silica gel.

III.8. Bioensayos

Con esta experiencia se pretende observar el efecto que produce la adición de enmiendas orgánicas sobre la efectividad biológica de los plaguicidas estudiados.

La planta utilizada para la realización de esta experiencia fue el berro (*Lepidium Sativum*), planta dicotiledonea, herbácea, anual, de hoja ancha. Fue seleccionada debido a su elevada sensibilidad a la contaminación y a su rápida germinación (menos de 24 horas a una temperatura de 10 a 15° C).

Para la realización de este experimento se utilizaron 20 macetas de 50 cm^2 de superficie para el estudio de 2,4-D. Éstas se llenaron con 60 g de arena de mar y 190g de suelo, en la base de la maceta se colocó lana de vidrio. Posteriormente

se colocaron en placas de petri y se les añadió agua hasta que la maceta quedara saturada. Tras esperar 24 horas, se sembraron 20 semillas en cada maceta. A cada una de las macetas (excepto a las 10 que sirvieron como control), se le añadió 5 ml de una disolución metanólica 1 mM de 2,4-D. La humedad fue mantenida durante todo el experimento regando periódicamente.

Tras la germinación de las semillas, se procedió al cálculo del peso seco en cada maceta. Para ello, se cortó la parte aérea de las plantas y se secaron en la estufa a 100 °C durante 24 horas. De este experimento se realizaron duplicados a partir de los cuales se calcularon las desviaciones estandar.

III.9. Método de análisis de los plaguicidas

El método analítico que se ha utilizado para la determinación de 2,4-D y dicamba es la cromatografía líquida de alta resolución (H.P.L.C.). El cromatógrafo utilizado es de marca comercial “Waters Millipore” y consta de:

- Controlador del sistema (Waters 600E System Controller).
- Detector de radiaciones ultravioletas emitidas por una lámpara de deuterio (Waters 998 Photodiode Array Detector).
- Inyector automático de muestras (Waters 717 Autosampler).

El sistema es controlado desde un ordenador personal a través del programa “Milenium 2010 Chromatography Manager”, y las condiciones de trabajo del cromatógrafo para la detección de los plaguicidas fueron las siguientes:

- Columna marca “Nova Pack” C18.
- Temperatura máxima del horno 35 °C.

- Fase móvil constituida por un 55 % de ácido fosfórico a pH 2 y un 45 % de metanol.
- Flujo: 1ml/ min.
- Volumen de inyección de muestra: 25 µl.
- Longitud de onda (2,4-D): 230 nm.
- Longitud de onda (dicamba): 220 nm.
- Límite de detección 0.1 µM.
- Tiempo de análisis: 12 min. (2,4- D) y 8 min. (dicamba).

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

IV.1. Isotermas de adsorción-desorción

2, 4 - D

Las isotermas de *adsorción* de 2,4-D en el suelo de vega y suelos enmendados se muestran en la Figura IV.1, y los coeficientes de adsorción tras el ajuste a la ecuación de Freundlich en la Tabla IV.1. Como podemos observar la adsorción aumenta en los suelos enmendados pero a concentraciones altas ($C_e > 10 \mu\text{M}$), por eso hemos calculado la cantidad de 2,4-D adsorbida (a partir de la ecuación de Freundlich) a una concentración de equilibrio alta dentro del rango de concentraciones estudiado ($C_e = 50 \mu\text{M}$) y se muestra en la Tabla IV.1.

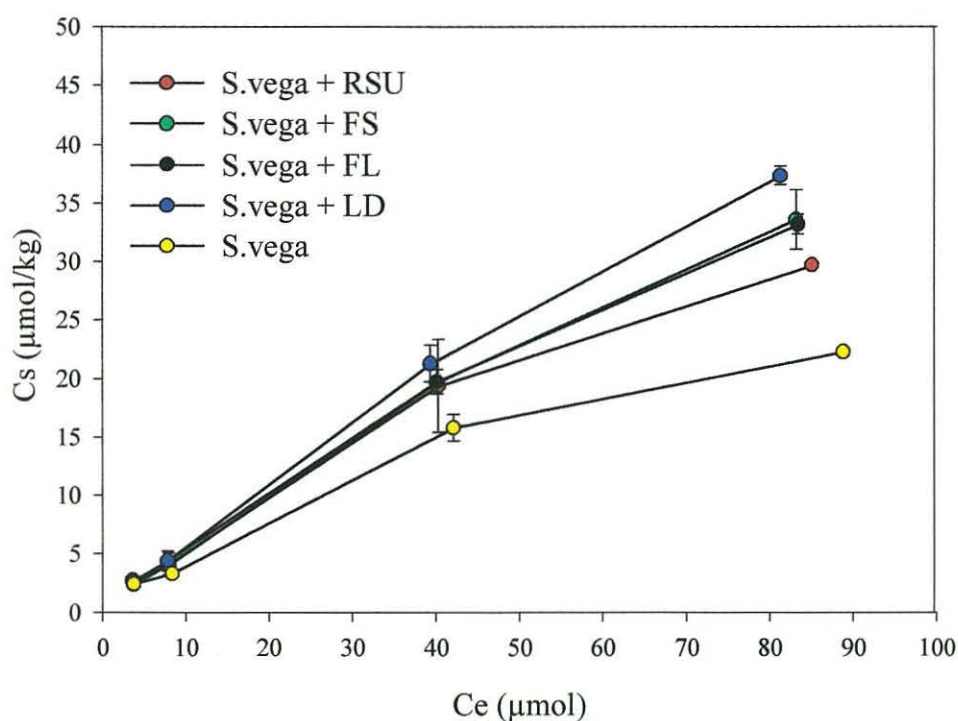


Figura IV.1. Isotermas de adsorción de 2,4-D en suelo original y enmendado

Como observaremos en la Figura IV.1., dentro de los suelos enmendados el orden de adsorción es el siguiente:

$$LD > FS=FL > RSU$$

Si bien la enmienda da lugar a un incremento en materia orgánica del suelo (Tabla III.3) y a un aumento general de la adsorción (Figura VI.1.), no existe una correlación directa adsorción- incremento en la materia orgánica, lo cual indica que la naturaleza de la enmienda orgánica es muy importante y que no toda la materia orgánica es igual de eficiente en la adsorción. La materia orgánica del suelo no es homogénea en composición, grado de humificación o propiedades físico-químicas. Según Xing y Pignatello (1997), incluso dentro de un mismo perfil de suelo puede haber una gran variabilidad en la materia orgánica, por lo que en el caso de las enmiendas orgánicas (materia orgánica exógena), la variabilidad en la capacidad de adsorción es de esperar.

Tabla IV.1. coeficientes de adsorción y desorción de 2,4-D obtenidos apartir de la ecuación de freundlich, coficientes de correlación (r^2) y cantidades adsorbidas (Cs) para una concentración de 50 μ M.

<i>SUELOS</i>	Cs (50)	nf_{ads}	r²	nf_{des}	r²	% H
VEGA	15.04	0.75	0.98	0.16	0.80	21.06
VEGA+LD	25.03	0.89	1.00	0.30	0.94	34.04
VEGA+RSU	20.32	0.84	0.99	0.28	0.97	33.09
VEGA+ FS	21.85	0.83	0.99	0.33	0.98	39.1
VEGA+FL	22.36	0.83	0.99	0.71	0.98	85.41

La menor adsorción en el suelo de vega enmendado con residuos sólidos urbanos, con respecto a los demás suelos enmendados, puede ser atribuida al mayor número de grupos COO^- de la materia orgánica de este residuo en comparación con los demás residuos, lo cual se ha observado en estudios realizados por espectroscopía de fluorescencia y espectroscopía de IR (COX et al., 2000), y al pH de los suelos donde la mayor parte de las moléculas de 2,4-D estarían en forma aniónica, es decir, el grupo carboxilo estaría en la forma COO^- y por lo tanto existiría una repulsión entre aniones 2,4-D y grupos COO^- del residuo.

Las isothermas de *desorción*, se muestran en la figura Figura IV.2. junto con las respectivas isothermas de adsorción. Como se puede observar la adsorción es en parte irreversible en el suelo original y suelos enmendados excepto en el caso del suelo de vega enmendado con fertiormont líquido. Para cuantificar la irreversibilidad de la adsorción, hemos calculado un coeficiente de histéresis que nos indica la diferencia entre las cantidades de plaguicida adsorbidas en la desorción y en la adsorción, este fenómeno aparece cuando el proceso de desorción no transcurre por el mismo camino que desarrolló el de adsorción, y se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\%H = n_{f_{des}}/n_{f_{ads}} \times 100$$

siendo $n_{f_{ads}}$ y $n_{f_{des}}$ (Tabla IV.1) los coeficientes obtenidos tras ajustar las isothermas de adsorción-desorción, respectivamente, a la ecuación de Freundlich (JAMET, 1993). Cuando $n_{f_{ads}}$ tiene un valor aproximado a $n_{f_{des}}$ decimos que la adsorción es reversible, en el caso que $n_{f_{ads}}$ sea mayor que $n_{f_{des}}$ la adsorción es irreversible.

Como indican también los coeficientes de *histéresis* (Tabla IV.1), la adsorción de 2,4-D al suelo de vega enmendado con fertiormont líquido es más reversible que en el caso del suelo original y otros suelos enmendados. Esto

puede ser debido al mayor contenido en materia orgánica soluble (M.O.S.) de esta enmienda que hace que la adsorción sea más debil, pues está demostrado que la M.O.S.:

- 1- Compite por los sitios de adsorción (BUSINELLI, 1997)
- 2- Aumenta la solubilidad del plaguicida decreciendo así su adsorción (ABDUL et al., 1990)
- 3- Forma complejos materia orgánica soluble - plaguicida en solución que reduciría la adsorción (BARRIUSO et al., 1996). La materia orgánica soluble de fertiormont líquido se ha visto que está formada por moléculas pequeñas poco humificadas que pueden interaccionar con 2,4-D (COX et al., 2000).

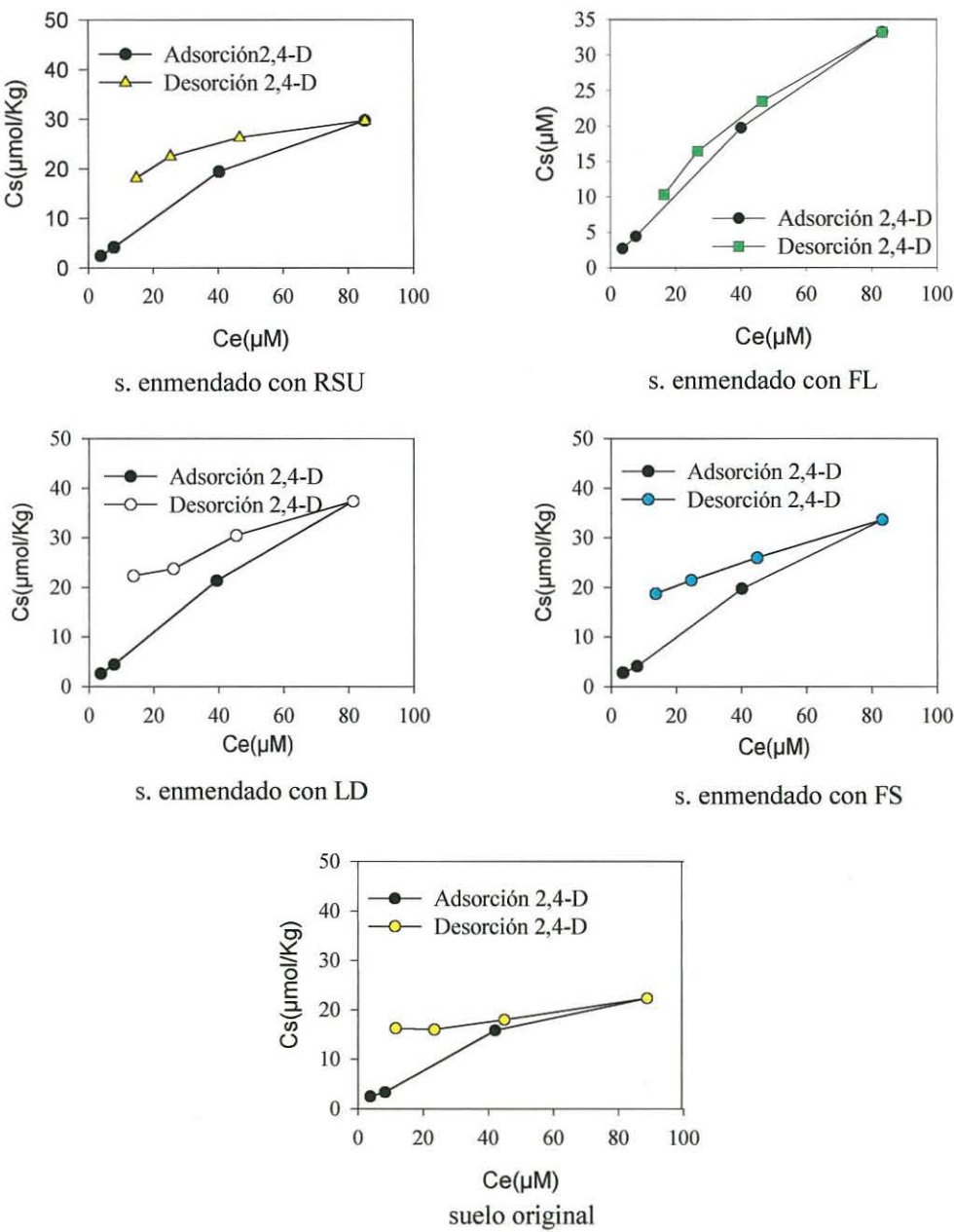


Figura IV.2. Adsorción-desorción de 2,4-D en suelo original y enmendado

Dicamba

Con las concentraciones y el método analítico utilizados, la adsorción de dicamba en el suelo de vega es nula y muy baja en los suelos enmendados, con una alta variabilidad entre replicados lo cual impide el ajuste de los datos a la ecuación de Freundlich. Para poder medir la adsorción necesitaríamos concentraciones iniciales (C_i) más bajas, no siendo adecuado en estas condiciones el método analítico utilizado (HPLC). Tan sólo podemos concluir que existe un ligero aumento de la adsorción de dicamba tras la enmienda con los diferentes residuos o enmiendas orgánicas.

IV.2. Estudios de disipación

2,4-D

Las curvas de disipación de 2,4D en el suelo original y suelos enmendados se muestran en la Figura IV.3., estas curvas se han ajustado a una cinética de primer orden y en la Tabla IV.2. se recogen los valores de vida media ($t/2$) de 2,4-D, expresada en días, en el suelo de vega original y en los distintos suelos enmendados.

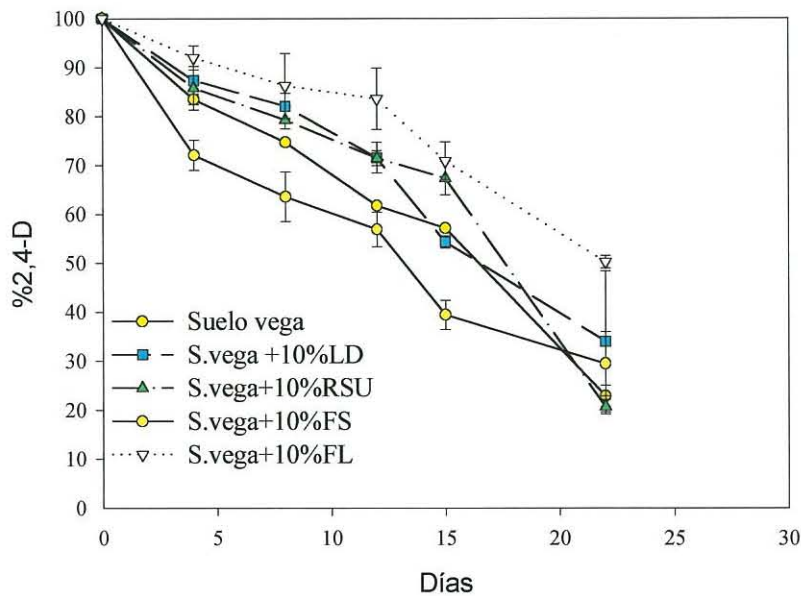


Figura IV.3. Disipación de 2,4-D en suelo original y enmendado

La disipación de 2,4-D en suelos es muy rápida y la vida media de 2,4-D es similar en el suelo original y suelos enmendados, excepto en el caso del suelo de vega enmendado con fertiormont líquido, donde observamos que la vida media (53 días) es casi el doble que en suelo de vega sin enmendar (26 días), esto puede ser debido a:

- El posible efecto tóxico del componente soluble de fertiormont líquido (FL) sobre los microorganismos del suelo. Como consecuencia los microorganismos mueren y no son capaces de degradar 2,4-D, y/o
- a la formación de complejos en disolución 2,4-D-MOS de FL que protegen al herbicida de la biodegradación (BARRIUSO et al., 1996, COX et al.,2000).

Tabla IV.2. Vida media del plaguicida 2,4-D en suelo vega original y enmendado.

	t/2 (días)
S. vega	25.8
S. vega + LD	33.4
S. vega + RSU	25.2
S. vega + FS	29.5
S. vega + FL	53

Dicamba

Como se puede observar en la Figura IV.4., dicamba es mucho más persistente que 2,4-D. En todos los casos la vida media de los suelos enmendados es superior a la del suelo vega original (Tabla IV.3.), lo cual se puede atribuir a adsorción, que si bien hemos visto que es muy baja, es superior a la del suelo vega original, o a un efecto tóxico de las enmiendas sobre los microorganismos específicos que degradan dicamba.

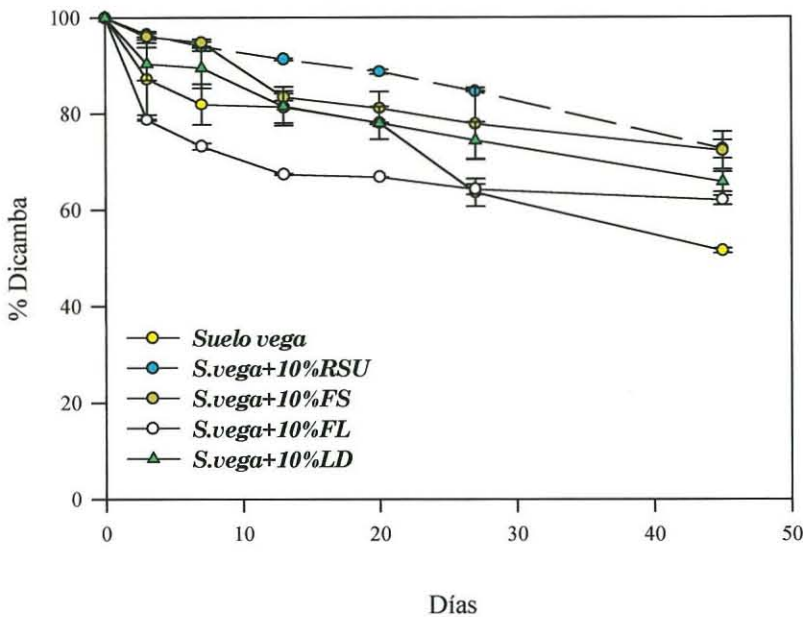


Figura IV.4. Disipación de dicamba en suelo original y enmendado

Las enmiendas orgánicas pueden afectar a la degradación de los pesticidas aumentando la actividad microbiana y de este modo la degradación (MILLER, 1974; McCALLA et al., 1977; FELSOT y SHELTON, 1993; GUO et al., 1993) aunque el incremento de adsorción con la enmienda orgánica, puede también proteger al pesticida de la biodegradación (BELLIN et al., 1990; BARRIUSO et al., 1995,1996), como consecuencia de ésto, no se favorece la degradación con la enmienda (Figura IV.4.).

Tabla IV.3. Vida media del plaguicida dicamba en el suelo vega original y enmendado.

	t/2 (días)
S. vega	117.6
S. vega + LD	184.5
S. vega + RSU	236
S. vega + FS	217
S. vega + FL	198.3

IV.3. Estudios de porosidad

En el estudio de la porosidad del suelo de vega original y enmendado mediante porosimetría de mercurio, hemos observado (Figura IV.5.) un aumento general de porosidad en los suelos enmendados, excepto en el suelo enmendado con residuos sólidos urbanos, donde la porosidad es prácticamente igual que la del suelo original. Este aumento de porosidad es debido a un aumento de poros de tamaño proximo a 1 μm y en el suelo enmendado con lodo de depuradora a un aumento de poros de tamaño entre 0.1 a 1 μm .

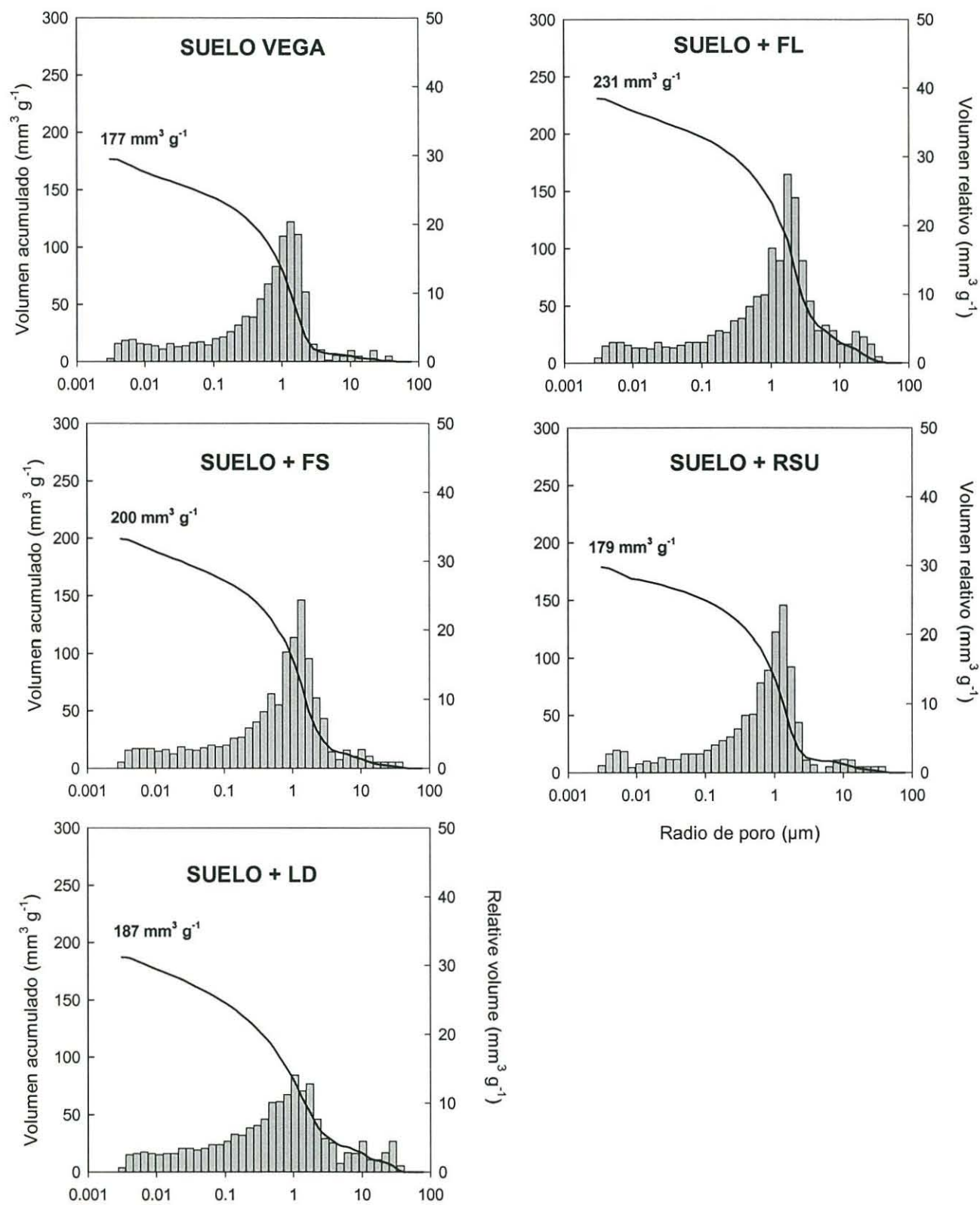


Figura IV.5. Porosidad en suelo original y enmendado.

La diferencia más significativa la podemos observar en la Figura IV.6. entre el suelo de vega y el suelo de vega enmendado con fertiormont líquido, donde el volumen acumulado de poros es bastante mayor en comparación con las demás enmiendas, esto puede deberse al hecho de ser una enmienda líquida. La MOS de FL favorecería la agregación, y por tanto un aumento del número de poros de tamaño grande, y en consecuencia la porosidad.

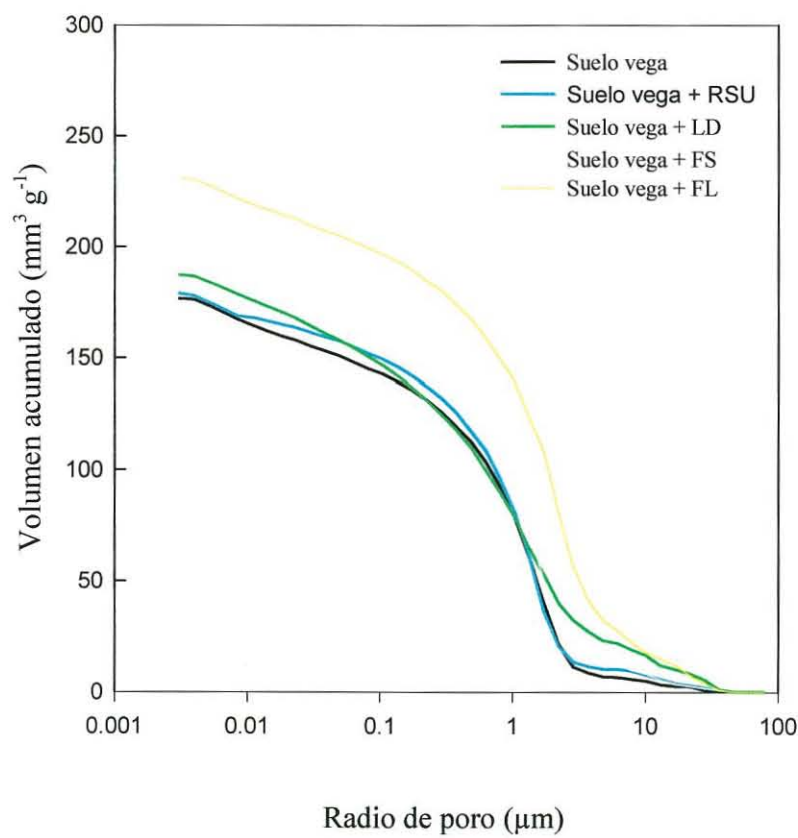


Figura IV.6. Diferencia de porosidad entre suelo enmendado con enmienda líquida y sólida.

IV.4. Estudios de lixiviación

IV.4.1. Curvas de elución de 2,4-D

Como observamos en la Figura IV.7. y IV.8., el plaguicida 2,4-D aparece ligeramente antes en los suelos enmendados que en el suelo sin enmendar. Esto puede ser debido al transporte facilitado por la materia orgánica, ya que la MOS de las enmiendas puede favorecer la movilidad del plaguicida, bien formando complejos en solución, bien aumentando su solubilidad en la solución del suelo. (LEE et al., 1990; BARRIUSO et al., 1992; COX et al., 2000). También el que 2,4-D se detecte antes en los lixiviados de los suelos enmendados puede ser debido a la mayor porosidad de suelos enmendados, como hemos visto en el apartado anterior.

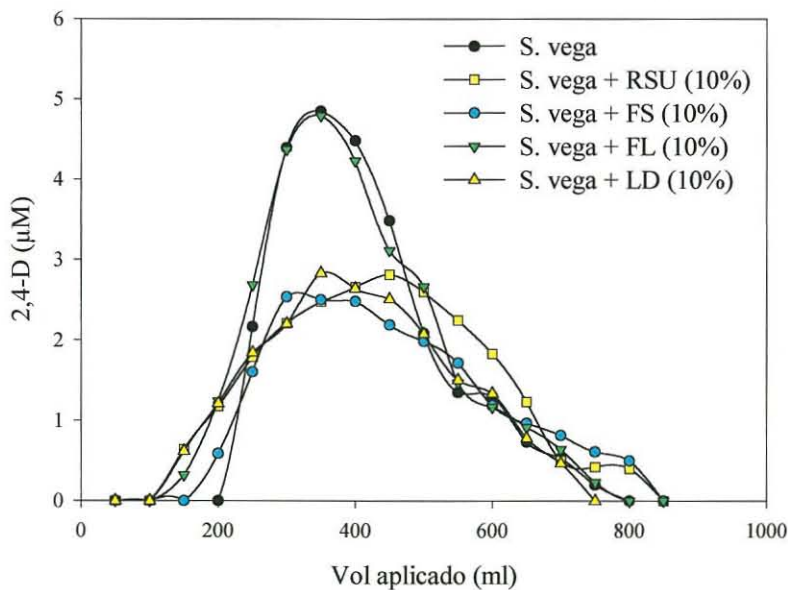


Figura IV.7. Curvas de elución relativas de 2,4-D

Excepto en el suelo de vega enmendado con fertiormont líquido, las curvas de elución relativa son mas achatadas y los máximos aparecen a concentraciones más bajas (Figura IV.7.), recuperándose cantidades inferiores en los lixiviados (Figura IV.8.). Estas diferencias se pueden atribuir a adsorción y a la irreversibilidad (histéresis) de la misma, ya que la disipación de 2,4-D es muy similar en suelo de vega y suelo de vega + FS, RSU, LD. En el caso del suelo de vega enmendado con FL, la curva de elución es muy similar a la del suelo original, lo que puede ser debido a la alta reversibilidad de la adsorción puesta de manifiesto en los estudios de adsorción-desorción (Tabla IV.1).

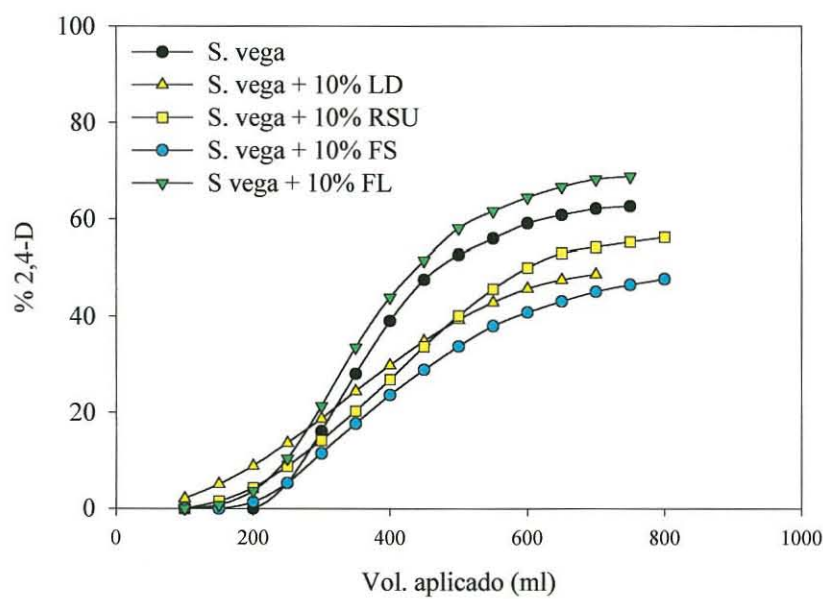


Figura IV.8. Curvas de elución acumulativas de 2,4-D

Por otra parte, las altas cantidades de 2,4-D recuperadas en los lixiviados de las columnas del suelo de vega enmendado con fertiormont líquido (Figura IV.8.) en comparación con los otros suelos enmendados también está de acuerdo con la alta estabilidad de 2,4-D observada en los estudios de disipación en suelos (Tabla IV.2)

IV.4.2. Curvas de elución de dicamba

Las curvas de elución de dicamba en el suelo original y en los suelos enmendados son muy parecidas entre sí, mostrando un comportamiento distinto al del 2,4-D, debido a la menor relevancia de los procesos de adsorción y de degradación en el caso de dicamba (Figura IV.9.).

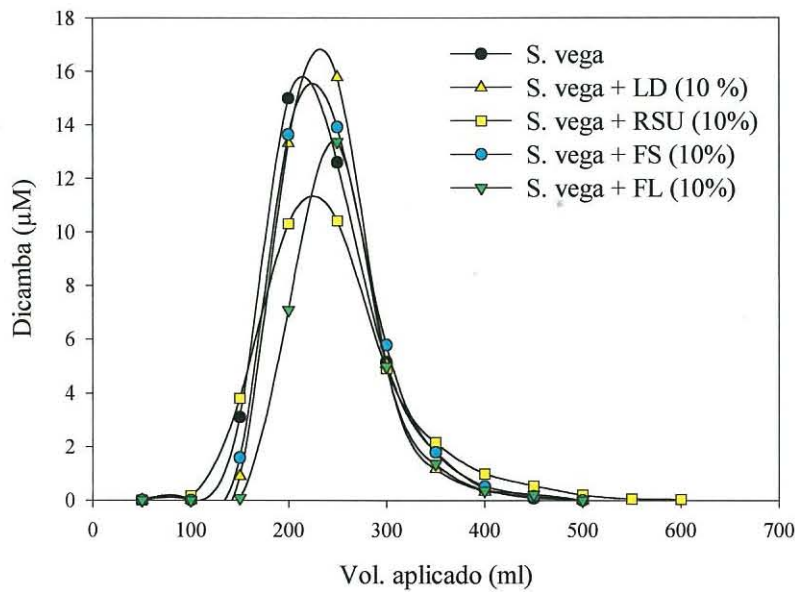


Figura IV.9. Curvas de elución relativas de dicamba

Las cantidades recuperadas en los lixiviados son superiores a las de 2,4-D, debido a la menor adsorción y mayor persistencia de dicamba, como se puede observar en las curvas de elución acumulativas (Figura IV.10).

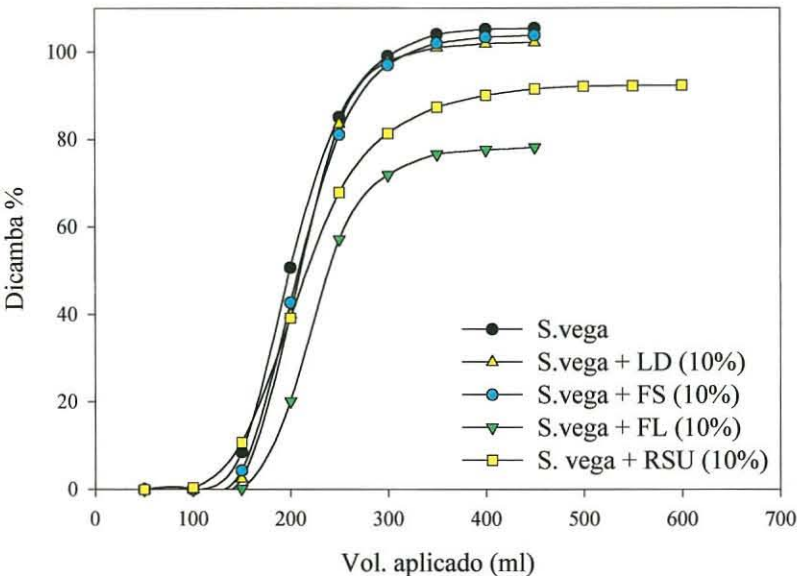


Figura IV.10.Curvas de elución acumulativas de dicamba

Cabe destacar el diferente comportamiento de dicamba y 2,4-D en el suelo de vega enmendado con fertiormont líquido (vega + FL). En el caso de dicamba, no parece que exista la formación de complejos en solución que protejan al herbicida de la degradación, ya que las cantidades recuperadas en los lixiviados son inferiores en el suelo de vega + FL que en el suelo de vega sin enmendar, en este caso, se encontró una ligera adsorción lo que justifica también su comportamiento en la columna.

IV.5.Bioensayo.

En el bioensayo hemos observado que en ningún caso, existe una reducción de la efectividad biológica del herbicida 2,4-D, ya que en las macetas de suelos enmendados tratadas con 2,4-D, al igual que en el suelo original, no germinaron las semillas.

Sin embargo durante la realización del bioensayo, en las macetas control (sin herbicidas), hemos observado un pequeño retraso en la germinación de las semillas en el suelo de vega enmendado. Como se puede observar en la Tabla IV.2., el porcentaje de germinación y el peso seco es inferior en los suelos enmendados, especialmente en el caso del suelo de vega enmendado con fertiormont líquido. Esto puede ser atribuido a un efecto tóxico del componente soluble de esta enmienda. De hecho, se puede observar que existe un mayor % de germinación y de peso seco de plantas en el suelo enmendado con lodo de depuradora, que es el que tiene un menor contenido en materia orgánica soluble (Tabla III.2.), mientras que en el caso de las enmiendas con mayor contenido de materia orgánica soluble (FL y FS), el % de germinación y el peso seco obtenido es menor.

**Tabla IV.2. Peso seco de las plantas y % germinación
en las macetas control (sin 2,4-D)**

<i>SUELOS</i>	Peso seco (mg)	% Germinación
Vega	3.5± 0.7071	100
Vega + LD	2.5± 0.7071	71.42
Vega + RSU	2± 0	57.14
Vega + FS	1.5± 0.7071	42.85
Vega + FL	1± 0	28.57

V. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente estudio han puesto de manifiesto el diferente comportamiento de dos herbicidas aniónicos, uno de alta solubilidad y persistencia (dicamba) y otro de solubilidad media y poco persistente (2,4-D), en un suelo enmendado con diferentes enmiendas orgánicas.

Con la adición de enmiendas se ha demostrado que incrementa la porosidad del suelo y que afecta a los procesos de adsorción-desorción y disipación de herbicidas, los cuales determinan su movilidad en suelos.

La materia orgánica soluble asociada a las enmiendas orgánicas sólidas y las enmiendas líquidas puede favorecer la movilidad de 2,4-D debido a la formación de complejos con el herbicida que reducen la degradación y favorecen la desorción.

Debido a la baja adsorción de dicamba en suelo sin enmendar y enmendados y a su estabilidad, este herbicida se mueve fácilmente, recuperándose mayores cantidades en los lixiviados y observándose, a diferencia del 2,4-D, la menor recuperación en el caso del suelo de vega enmendado con fertiormont líquido.

Los resultados del bioensayo realizado con berro, indican que la adición de enmiendas no afecta a la efectividad biológica del herbicida 2,4-D, si bien puede tener un efecto negativo sobre la germinación de la planta ensayada, más significativo en el caso de las enmiendas de alto contenido en materia orgánica soluble.

VI. BIBLIOGRAFÍA.

- ABDUL, A.S.; GIBSON, T.L.; RAI, D.N., 1990. Use of humic acid solution to remove organic contaminants from hydrogeologic systems. *Environ. Sci. Technol.* 24, 328-333.
- BARRIUSO, E.; BAER, V.; CALVET, R., 1992. Dissolved organic matter and adsorption-desorption of dimefuron, atrazine and carbemate by soils. *J. Environ. Qual.* 21, 359-367.
- BARRIUSO, E.; CALVET, R.; HOUOT, S., 1995. Study of the effect of sewage sludge application on atrazine behaviour in soil. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 59, 107-121.
- BARRIUSO, E., HOUOT, S., SERRA-WITTLING, C., 1996. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pestic. sci.* 49, 65-75.
- BAILEY, G.W. y WHITE, J.L. 1970. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soils. *Residue Review* 32, 29-92.
- BECK, A.J.; JOHNSTON, A.E.J. y JONES, K.C. 1993. Movement of nonionic organic chemicals in agricultural soils. *Critical Review Environ. Sci. Tech.* 23 (3), 219-248.
- BELLIN, C.A., O'CONNOR, G.A., JIN, Y., 1990. Sorption and degradation of pentachlorophenol in sludge amended soil. *J. Environ. Qual.* 19, 603-608.
- BERGSTRÖM, L. 1990. Leaching of Chlorosulfuron and Metsulfuron methyl in three Swedish soils measured in field lysimeters. *J. Environ. Qual.* 19, 701-706.

- BOWMAN, B.T. 1989. Mobility and persistence of the herbicides atrazine, metolachlor and Terbuthylazine in plainfield and determined using field lysimeters. *Environ. Toxicol. Chem.* 8, 485-491.
- BRUSSEAU, M.L.; JESSUP, R.E. y RAO, P.S.C. 1991. *Environ. Health. Pers.* 83, 145-177.
- BUSINELLI, D. 1997. Pig slurry amendment and herbicide coapplication effects on s-triazine mobility in soil: An adsorption-desorption study. *J. Environ. Qual.* 26, 102-108.
- CALVET, R. 1989. Adsorción of organic chemicals in soils. *Environ. Health. Persp.* 83, 145-177.
- CALVET, R. y TERCE, M. 1978. Effects de l'acidite sur l'adsorption de la terbutryne par la montmorillonite. Communication présentée an groupe français des argiles XIV. 9, 59.
- CELIS, R.; COX, L.; HERMOSÍN, M.C. y CORNEJO, J. 1996. Retention of metamitron by model and natural particulate matter. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 65, 245-260.
- CELIS, R.; COX, L.; HERMOSÍN, M.C. y CORNEJO, J. 1997. Sorption of thiazufluron by iron and humic acid-coated montmorillonite. *J. Environ. Qual.* 26, 472-479.
- CELIS, R.; BARRIUSO, E. y HOUOT, S. 1998. Sorption and desorption of atrazine by sludge-amended soil: dissolved organic matter effects. *J. Environ. Qual.* 27, 1348-1356.

- CELIS, R.; HERMOSÍN, M.C.; COX, L. y CORNEJO, J. 1999. Sorption of 2,4-D by model particles simulation naturally occurring soil colloids. *En. Sci. Tech.* 33, 1200-1204.
- CHAMPMAN, R.A. y COLE, C.M. 1982. Observations on the influence of water and soil pH on the persistence of insecticides. *J. Environ. Sci. Health B17*, 487.
- CHENG, H.H. y LEHMANN, R.G. 1985. Characterization of herbicide degradation under field conditions. *Weed Sci.* 33 (2), 7-10.
- CHESTER, G.; SIMSIMAN, G.V.; LEVY, J.; ALHAJJAR, B.J.; FATHULLA, R.N. y HARKIN, J.M., 1989. *Environmental Contamination and Toxicology* 110, 1-74.
- CHIOU, C.T.; PORTER, P.E. y SCHENEDDING, D.W. 1983. Partition equilibria of non-ionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.* 17, 227-231.
- CHIOU, C.T. 1989. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. Pp 1-29. In: *Reactions and movement of organic chemicals in soils. Soil Science Society of America Special Publication N° 22.*
- CLARK, A. 1974. *The chemisorptive bound: Basic concepts.* Academic Press, New York, London.
- COHEN, S.Z.; CREEGER, S.M.; CARSEL, R.F. y ENFIELD, C.G. 1984. Potencial pesticide contamination of groundwater from agriculture uses. *A.C.S. Symp. Ser.* 259, 297.

- COSTA, F.; GARCÍA, C.; HERNANDEZ, T. y POLO, A. 1991. Residuos orgánicos urbanos. Manejo y utilización. De. C.E.B.A.S. .C.S.I.C. Murcia.
- COX, L.; HERMOSÍN, M.C. y CORNEJO, J. 1993. Adsorption of methomyl by soils of Southern Spain and soil components. *Chemosphere* 27 (5), 837-849.
- COX, L.; HERMOSÍN, M.C. y CORNEJO, J. 1994. Interactions of methomyl with montmorillonites Clay Minerals. 29, 767-774.
- COX, L.; HERMOSÍN, M.C. y CORNEJO, J. 1995. Adsorption mechanism of thiazafluron in mineral soil components. *European J. of Soil Science* 46, 431-438.
- COX, L.; HERMOSÍN, M.C.; CORNEJO, J. y MANSOUR, M. 1996 a. Photolysis of metamitron in water in the presence of soils and soil components. *Chemosphere* 33, 2057-2064.
- COX, L.; WALKER, A. y WELCH, S.J. 1996 b. Evidence of accelerated degradation of isoproturon in soils. *Pestic. Sci.* 48, 253-260.
- COX, L.; KOSKINEN, W.C. y YEN, P.Y. 1997a. Sorption-desorption of imidacloprid and its metabolites in soils. *J. Agric. Food Chem.* 45, 1468-1472.
- COX, L.; CELIS, R.; HERMOSÍN, M.C.; BECKER, A. y CORNEJO, J. 1997b. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 65, 151-161.

- COX, L.; CALDERÓN, M.J.; HERMOSÍN, M.C. y CORNEJO, J. 1999a. Leaching of clopyralid and metamitron under conventional and reduced tillage systems. *J. Environ. Qual.* 28, 605-610.
- COX, L.; HERMOSÍN, M.C. y CORNEJO, J. 1999b. Leaching of simazine in organic amended soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30, 1697-1706.
- COX, L.; CELIS, R.; HERMOSÍN, M.C.; CORNEJO, J.; ZSOLNAY, A. y ZELLER, K. 2000. Effects of organic amendments on herbicide sorption as related to the nature of the dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4600-4605.
- CREPEAU, K.L.; WALKER, G. y WINTERLIN, W. 1991. Use of coal to retard pesticide movement in soil. *J. Environ. Sci. Health B2*, 6, 529-545.
- EDEHMAN, P.A. 1991. Prevention of injury by pesticides. En: *Handbook of pesticide toxicology*. Vol. 405 (WAYLAND J., HAYES Jr. y EDWARD LAWS J. eds.) Academic Press Inc. New York.
- EDWARDS, W.M.; SHIPITALO, M.J.; OWENS, L.B. y NORTON, L.D. 1990. Effects of *lumbricus terrestris* L. burrows on hydrology of continuous no-till corn plots. *Geoderma* 46, 73-84.
- EKLER, Z.; MARTON, A.F. y DUTKA, F. 1986. Model laboratory on the leaching and volatilization of EPTC. *Acta Agronómica Hungarica*. 35 (3-4), 309-314.
- FAO, 1985. *Code International de conduite pour la distribution et l'utilisation des pesticides*. FAO. Roma.

- FELSOT, A.S. y SHELTON, D.R., 1993. Enhanced biodegradation of soil pesticides: Interactions between physicochemical processes and microbial ecology. In: Linn, D.M. et al. (Eds.), Sorption and Degradation of Pesticides and Organic Chemicals in soil. S.S.S.A. Special Publication 32. Madison, WI, 227-271.
- FERNÁNDEZ MARCOS; BUURMAN, P. y MEIJER, E. 1998. Role of organic matter and sesquioxides on variable charge of three soils from Galicia, Spain. Communications in soil Science and Plant Analysis 29, 2241-2458.
- GARCÍA, C. 1984. Abonos Orgánicos IV Compost, Catálogo General de Productos. Jogamar, S.L. Móstoles. Madrid.
- GERBER, H.R.; ZIEGLER, P. y DUBACH, P. 1970. Leaching as a tool in the evaluation of herbicides. Proc. Br. Weed Control Conf. 10, 118-125.
- GILES, C.H.; MACEWAN, S.N.; NAKHWA, S.N. y SMITH, D. 1960. Studies in adsorption. Part XI.A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area in solids. J. Chem. Soc., 3973-3993.
- GREEN, R.E. 1974. Pesticide-Clay-Water interactions. En: "Pesticides in soil and water", W.D. Guenzi (ed.), 39-60, SSSA, Madison, WI.
- GREEN, M.B. 1984. Los plaguicidas ¿Beneficiosos o perjudiciales?. Ed. Academia León.
- GUO, L., BICKI, T.J., FELSOT, A.S., HINESLY, T.D., 1993. Sorption and movement of alachlor in soil modified by carbon-rich wastes. J. Environ. Qual. 22, 186-194.

- HAMAKER, J.W. y THOMPSON, J.M. 1972. Adsorption. En: Organic Chemicals in the Soil Environment (Goring, C.A.I. y Hamaker, J.W. eds.). 1. Marcel Dekker, New York.
- HELLING, C.S. y TURNER, B.C. 1968. Pesticide mobility determination by soil thin-layer chromatography science.162, 562-563.
- HERMOSÍN, M.C. y CORNEJO, J. 1991. Soil adsorption of 2,4-D as affected by the clay mineralogy. Toxicol. and Environ. Chem. 31-32, 69-77.
- HERMOSÍN, M.C.; ROLDÁN, I. y CORNEJO, J. 1991. Adsorption-desorption of maleic hydrazide on mineral soil components. J. Environ. Sci. Health B (26), 165-183.
- HERMOSÍN, M.C.; ROLDÁN, I. y CORNEJO, J. 1992. Binding mechanisms of maleic hydrazide to homoionic montmorillonites. Sci. total Environ. 123/124, 109-119.
- JAMET, P. 1993. Environmental fate of pesticides. Behaviour of pesticides in soil. International Journal for Food, Chemicals, Pharmaceutical, Cosmetics as Linked to Agriculture Through Advanced Technology. May/June, 19-21.
- KANAZAWA, J. 1989. Relationship between the soil sorption constants for pesticide adsorption and their physico-chemical properties. Environ. Toxicol. Chem. 8, 477-484.
- KOSKINEN, W.C. y CHENG, H.H. 1983. Effects of experimental variables on 2,4,5-T adsorption-desorption in soil. J. Environ. Qual. 12, 325-330.
- LEAKE, C.R. 1991. Lysimeters studies. Pestic. Sci. 31, 363-373.

- LEE, D.Y., FARMER, W.J. y AOCHI, Y., 1990. Sorption of napropamide on clay and soil in the presence of dissolved organic matter. *J. Environ. Qual.* 19, 567-573.
- LEVANON, D.; COOKING, E.E.; MEISINGER, J.J. y STARR, J.L. 1993. Mobility of agrochemicals through soil from two tillage systems. *J. Environ. Qual.* 22, 155-161.
- LIÑAN, C. 1994. VADEMECUM de productos fitosanitarios y nutricionales. C. Liñan (ed.), Madrid.
- MARTÍN, J.P. y HAIDER, K. 1971. Microbial activity in relation to soil humus formations. *Soil Sci.* 111, 54-63.
- MARTIN, A.; BASANTA, A. y LAÓ, J. 1997. Gestión de biosólidos procedentes de la depuración de aguas residuales de Sevilla (España) y su entorno: un caso de reutilización y respeto al medio ambiente.
- McCALLA, T.M., PETERSON, J.R., LUE-HING, C., 1977. Properties of agricultural and municipal wastes. In: Elliot, L.F., Stevenson, F.J. (Eds), *Soils for Management of Organic Wastes and Wastewater*, ASA-CSSA, Madison, WI. 1-29.
- McCARTHY, J.F. y ZACHARA, J.M. 1989. Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 23, 497-502.
- MILLER, R.H., 1974. Microbiology of Sewage Sludge Disposal in soil. EPA-670/247-074 NTIS, Springfield, VA.

- NAVARRO BLAYA, S. 1986. Dinámica de los plaguicidas en el suelo. En: Plaguicidas en el suelo. Monografías del medio ambiente N° 4. Ed. Junta de Andalucía.
- NAVARRO, S.; BARBA, A.; CÁMARA, M.A. y NAVARROS 1992. Persistencia de los plaguicidas en los suelos Agrícolas. Universidad de Murcia. 105,
- NICHOLLS, P.H. 1988. Factors influencing the entry of pesticides into soil matter. *Pestic. Sci.* 22, 123-137.
- OSGERBY, J.M. 1970. Sorption of un-ionized pesticides by soils. En: "Sorption and transport Processes in Soils". *Sci. Monograph* 37, 63-78.
- OU, L.T. y SHARMA, A. 1989. Degradation of methyl parathion by a mixed bacterial culture and a bacillus sp. isolated from different soils. *J. Agric. Food Chem.* 37, 1514.
- PELLIZZETI, E.; CARLIN, V.; MAURINO, V.; MINERO, C.; DOLCI, M. y MARCHESINI, A. 1990. Degradation of atrazine in soil through induced photocatalytic processes. *Soil Sci.* 150 (2), 523-526.
- PIGNATELLO, J.J. 1989. Sorption dynamics of organic chemicals in soils and sediments. En: "Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils". (Sawhney, B.L. y Brown, K. eds.), 45-80. American Society of Agronomy, Madison, WI.
- RAO, P.S.C.; HORNSBY, A.G.; KILEREASE, D.P. y NIKEDI-KIZZA, P. 1985. Sorption and transport of hydrophobic organic chemicals in aqueous

- and mixed solvent systems: model development and preliminary evaluation. *J. Environ. Qual.* 14, 376-381.
- SANCHEZ-CAMAZANO, M. y SANCHEZ MARTÍN, M.J. 1990. Effect of colloidal soil components on the adsorption of mevinphos. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 44 (1), 106-113.
- SCHMIDT, R.R. y FEDTKE, C. 1977. Metamitron activity in tolerant and susceptible plants. *Pesticide Science* 8, 611-617.
- SCHNITZER, M. y KHAN, S.U. 1972. *Humic substances in the Environment*. Ed. Marcel Dekker, New York.
- STEVENSON, F.J. 1982. *Humus Chemistry*. John Wiley (ed.) N.Y.
- TAYLOR, A.W. y SPENCER, W.F. 1990. Volatilización and vapor transport processes. En: *Pesticides in the soil Environment processes, Impacts and Modelling*, (CHENG, H.H. ed) SSSA Madison, WI, 213-316.
- THOMAS, R.G. 1982. Volatilization from soil. En: *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*. Lyman, W.F.; Reehl, W.P. y Rosenblatt, D.H. (Eds.) 16, 1-50, Mc Graw Hill, New York.
- WASHBURN, E.W. 1921. Note on a method of determining the distribution of pore size in a porous material. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 7, 115-116.
- WAUCHOPE, R.D. 1978. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields. A review: *J. Environ. Qual.* 7 (4), 459-472.

- WAUCHOPE, R.D. y MYERS, R.S. 1985. Adsorption-desorption kinetics of atrazine and linuron in freshwater sediment aqueous slurries. *J. Environ. Qual.* 14, 132-136.
- WEBER, J.B.; SWAIN, L.R. y SARTORI, J.L. 1980. Herbicide mobility in soil leaching columns. En : "Research methods in weed science", N.D. Camper (ed.), 189-200. Southern weed science society, Champaign, IL.
- WEBER, J.B. y WHITACRE, D.M., 1982. Mobility of herbicides in Soil Columns Under Saturated – and Unsaturated – Flow Conditions. *Weed Sci.* 30, 579-584.
- WEBER, J.B. y MILLER, C. T. 1989. Organic chemical movement over and through soil. En : "Reactions and movement of organic chemicals in soils", B.L. Sawhney y K. Brown (eds.), 305. American society for agronomy, Madison, WI.
- WEED, S.B. y WEBER, J.B. 1974. Pesticide-Organic Matter interactions in: Pesticide in soil and Water. Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin, U. S. A.
- WOOD, L.S.; SCOTT, H.D.; MARX, D.B. y LAVY, T.L. 1987. Variability in sorption coefficients of metolachlor on Captina silt loam. *J. Environ. Qual.* 16, 251-256.
- WORTHING y HANCE, 1991. The pesticide manual. BCPC, Surrey, U.K.
- XIE, M.; GETZOLF, T.F. y RICE, J.A. 1997. Fractionation of pesticide residues bound to humin. *Soil Sci.* 162 (6), 421-429.

XING, B. y PIGNATELLO, J., 1997. J. Environ. Sci. Technol., 31, 792-799.